

THAIS ALINE PRADO MENDONÇA

**UTILIZAÇÃO DE MICRO-ONDAS PARA PREPARAÇÃO DE
MATERIAIS CARBONOSOS A PARTIR DE DIFERENTES RESÍDUOS**

São José dos Campos

2020

THAIS ALINE PRADO MENDONÇA

**UTILIZAÇÃO DE MICRO-ONDAS PARA PREPARAÇÃO DE
MATERIAIS CARBONOSOS A PARTIR DE DIFERENTES RESÍDUOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia e Ciências de Materiais.

Orientadora: Dr.^a Maraísa Gonçalves

São José dos Campos

2020

Elaborado por sistema de geração automática com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Mendonça, Thais Aline Prado
UTILIZAÇÃO DE MICRO-ONDAS PARA PREPARAÇÃO DE
MATERIAIS CARBONOSOS A PARTIR DE DIFERENTES RESÍDUOS
/ Thais Aline Prado Mendonça
Orientador(a) Maraísa Gonçalves. - São José dos Campos, 2020.
90 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Mestrado em
Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Federal de São
Paulo - Instituto de Ciência e Tecnologia, 2020.

1. Carvão ativado. 2. Micro-ondas. 3. Adsorção. 4. Resíduos plásticos.
5. Glicerina. I. Gonçalves, Maraísa, orientador(a). II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

Coordenadora do Curso de pós graduação: Profa. Dra. Ana Paula de Azevedo Marques

Vice Coordenadora: Profa. Dra. Ana Paula Lemes

Thais Aline Prado Mendonça

**UTILIZAÇÃO DE MICRO-ONDAS PARA A PREPARAÇÃO DE
MATERIAIS CARBONOSOS A PARTIR DE DIFERENTES RESÍDUOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal
São Paulo como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre (a) em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia e Ciências de
Materiais

Aprovada em 25 de setembro de 2020.

Presidente da Banca:

Prof.(a) Dr.(a) Maraísa Gonçalves

Banca Examinadora:

Prof(a). Dr(a). Eliane Cristina de Resende

Prof(a). Dr(a). Mirabel Cerqueira Rezende

Prof. Dr. Nirton Cristi Silva Vieira

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu esposo
Rafael que sempre me apoiou
incondicionalmente nesta realização.
E aos meus filhos Rodrigo e Thomas,
por compreenderem meu trabalho.

AGRADECIMENTO

À Deus e Nossa Senhora Aparecida por permitir a minha trajetória.

Ao meu marido Rafael e meu filho Rodrigo pela compreensão e por estarem ao meu lado a cada conquista.

Aos meus pais, Hélio e Maria Aparecida, por sempre acreditarem em mim e sempre me ensinarem que o conhecimento é o bem mais precioso a ser conquistado, pois sempre estará contigo.

À minha irmã Carina pelo incentivo e pela parceria nas trocas de informações.

Agradeço especialmente a minha orientadora, Prof. Dr.^a Maraísa Gonçalves, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela paciência e dedicação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de mestrado, sob número de processo (2018/24502-9), para a realização desta pesquisa.

Aos meus companheiros de laboratório, Tayra, Samuel, Adriane, Rochele e Jie-Yi pela convivência, troca de conhecimento e por toda colaboração.

À Unifesp, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

E a todas as pessoas que de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

Eu Penso noventa e nove vezes e nada descubro, deixo de pensar, mergulho em profundo silêncio - e eis que a verdade se revela.

Albert Einstein

RESUMO

Cada vez mais se torna fundamental ações para reduzir/eliminar os impactos ambientais causados pela humanidade. Assim, minimizar os impactos oriundos do descarte de resíduos através da transformação destes em materiais com valor agregado. Neste trabalho a proposta foi a transformação do resíduo de biodiesel, a glicerina bruta e resíduos plásticos, o poliestireno expandido, em carvão ativado (CA) utilizando micro-ondas como fonte de aquecimento. Os resíduos foram impregnados com H_3PO_4 e sal de ferro e ativados em atmosfera de nitrogênio em forno micro-ondas. Devido as inúmeras variáveis que influenciam o processo de obtenção de um CA a partir de glicerina bruta foi utilizado um planejamento fatorial com três fatores e dois níveis (2^3). Foram avaliados os parâmetros de ativação como potência utilizada no forno micro-ondas, proporção de agente ativante e tempo de ativação. Pelo planejamento fatorial concluiu-se que o tempo de ativação é o fator crítico para a área superficial específica (S_{BET}) e a proporção de impregnação é o fator significativo para volume total de poros ($V_{0,95}$). Com esses resultados foi proposto um novo planejamento fatorial com o tempo de ativação variando em três níveis. Sendo obtido um CA micro e mesoporos com S_{BET} de $520 \text{ m}^2/\text{g}$ e $V_{0,95}$ $0,553 \text{ cm}^3/\text{g}$ com apenas 12 min de ativação, potência de 1000 W e proporção de resíduo:agente ativante de 1:3. Pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) constatou uma morfologia superficial irregular com presença de poros. Pela espectroscopia Raman identificou a banda D e G em 1355 a 1550 cm^{-1} , respectivamente, certificando a formação de carbono desordenado e carbonos amorfos. Pela difratometria de raios X (DRX) foi atestado o caráter amorfo dos CAs. A capacidade máxima de adsorção dos CAs foi avaliada para amoxicilina, obtendo um máximo de remoção de aproximadamente 55 mg/g . Em outra etapa, a glicerina e o poliestireno foram impregnados independentemente com sal de ferro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou

FeCl_3 . Para o poliestireno expandido também foi avaliada a ativação com H_3PO_4 como agente ativante. Os CAs preparados nesta parte do projeto foram caracterizados e foi sugerido que nas condições de preparação utilizando forno micro-ondas não ocorreu ativação.

Palavras-chave: Carvão ativado, micro-ondas, adsorção, resíduos plásticos, glicerina.

ABSTRACT

Increasingly, measures to eliminate the environmental impacts caused by humans are becoming urgent. Thus, minimizing the consequences arising from the disposal of waste by transforming it into materials with added value. In this work, the proposal was to transform biodiesel waste, crude glycerin, and plastic waste, expanded polystyrene, into activated carbon (AC) using the microwave as a heating source. The residues were impregnated with H_3PO_4 and iron salt in a nitrogen atmosphere in a microwave oven. Due to the countless variables that influence obtaining an AC, factorial design with three factors and two levels was used (2^3). The activation parameters were evaluated, such as microwave power, the proportion of activating agent (H_3PO_4), and activation time. The factorial design concluded that the activation time is the critical factor for the surface area, and the proportion of impregnation is a significant factor for the pore volume ($V_{0.95}$). With these results, a new factorial design was proposed, with the activation time-varying in three levels. The AC obtained with the largest specific surface area, $520 \text{ m}^2 / \text{g}$, and total pore volume $0.553 \text{ cm}^3 / \text{g}$ with only 12 min of activation, power of 1000W, and proportion of residue: activating agent of 1:3. ACs were characterized using scanning electron microscopy (SEM), observing an irregular surface morphology with the presence of pores. By Raman spectroscopy, band D and G 1355 at 1550 cm^{-1} respectively, certifying the formation of disordered carbon and amorphous carbons. The XRD confirmed the amorphous character of the ACS. Several ACs were used in the adsorption of amoxicillin, obtaining maximum adsorption of 55 mg /g. In another step, glycerin and polystyrene were impregnated independently with $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ or FeCl_3 iron salt, and for expanded polystyrene H_3PO_4 was also used as an activating agent. The ACs prepared in this part of the project were characterized and were suggested that under the conditions of preparation using a microwave oven, there was no activation.

Keywords: activated carbon, microwave, plastic waste, adsorption, glycerin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Poluição visual de resíduos sólidos, principalmente plásticos descartados no Rio Guandu (10).....	19
Figura 2. Representação da superfície de um CA. Fonte: Adaptado de (37).	22
Figura 3. Fluxograma do processo de preparação de CA a partir da glicerina	28
Figura 4. Fluxograma do processo de carbonização da glicerina e do poliestireno. Fonte: Autoria Própria.	29
Figura 5. Micro-ondas doméstico adaptado para produção de CA.	30
Figura 6. Estrutura química da amoxicilina. Fonte: Autoria Própria.....	39
Figura 7. Esquema do gradiente da fase móvel utilizado. Fonte: Autoria própria	40
Figura 8. Curva analítica para a amoxicilina (a) HPLC e (b) Espectroscopia de UV-visível. Fonte: Autoria Própria.	40
Figura 9. Curvas de TGA para os CAs a partir de glicerina:H ₃ PO ₄ . (a) Proporção resíduo:agente ativante 1:1. (b) Proporção resíduo:agente ativante 1:3. Fonte: Autoria Própria.....	43
Figura 10. Difrátogramas dos CAs obtidos. Fonte: autoria própria.....	44
Figura 11. Espectroscopia Raman dos materiais. Fonte: Autoria Própria.	45
Figura 12. Micrografias dos Materiais: (a)C5I600; (b)C15I600; (c)C15I800; (d)C5III600; (e)C15III600 e (f) C15III800. Fonte: Autoria Própria.....	47
Figura 13. Densidade dos CAs preparados. Fonte: Autoria Própria.....	48
Figura 14. Isotermas de adsorção de N ₂ para os CAs obtidos (a) Proporção de agente ativante de 1:1. (b) Proporção de agente ativante de 1:3. Fonte: Autoria Própria..	49
Figura 15. Distribuição de poros para o material com menor volume de poro C5I800 e para o material com maior volume de poro C15III800. Fonte: Autoria Própria.....	50
Figura 16. Padronização (P = 95%) dos principais efeitos Gráfico de Pareto (a) planejamento fatorial completo da S _{BET} . (b) planejamento fatorial completo do V _{0,95} . Sendo A, tempo de ativação (min); B, Proporção agente ativante; C, potência de ativação. Fonte: Autoria Própria.	52

Figura 17. Probabilidade normal para a variável resposta de: (a) S_{BET} e (b) $V_{0,95}$. Fonte: Autoria Própria.	54
Figura 18. (a) Efeitos principais para a resposta S_{BET} e (b) Efeitos principais para a resposta $V_{0,95}$. Fonte: Autoria Própria.....	56
Figura 19. Gráfico de S_{BET} e $V_{0,95}$ em % com relação ao material C15III800.Fonte: Autoria Própria.	57
Figura 20. (a)Superfície 3D para a variável S_{BET} para a potência fixa em 800 W. (b) Superfície 3D para a variável S_{BET} para potência fixa em 1000 W. (c) Superfície 3D para a variável $V_{0,95}$ para potência fixa em 800 W. (d) Superfície 3D para a variável $V_{0,95}$ para potência fixa em 1000 W. Fonte: Autoria Própria.....	62
Figura 21. (a) Isotermas de adsorção de N_2 comparando o melhor CA com o pior CA. (b) Distribuição de poros comparando o melhor CA com o pior CA. Fonte: Autoria Própria.....	64
Figura 22. Micrografias dos CAs: (a) C5I800 menor S_{BET} . (b) C12III1000 maior S_{BET} . Fonte: Autoria Própria.	65
Figura 23. Isotermas de adsorção para os CAs comparação dos métodos de detecção pelo UV-visível e HPLC. Fonte: Autoria Própria.....	66
Figura 24. Quantidade máxima adsorvida linearizada pela equação de Langmuir. Fonte: Autoria Própria.	67
Figura 25. Isotermas de adsorção de N_2 dos materiais de glicerina: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Fonte: Autoria Própria.	70
Figura 26. Poliestireno impregnado e aquecido em micro-ondas. (a) Aspecto de vidro. (b e c) Aspecto de piche. Fonte: Autoria própria.	72
Figura 27. (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para o CA de poliestireno: $FeCl_3$ em forno convencional. (b) Distribuição do tamanho de poros do CA a partir de poliestireno: $FeCl_3$ em forno convencional.	73
Figura 28. Análise termogravimétrica do material IF10I600. Fonte: Autoria Própria.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para ativação da glicerina com H_2SO_4	31
Tabela 2. Planejamento estatístico dos experimentos para obtenção de CAs.....	32
Tabela 3. Condições experimentais materiais de glicerina: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	33
Tabela 4. Condições experimentais materiais de glicerina: $FeCl_3$	33
Tabela 5. Condições utilizadas na impregnação do poliestireno.....	34
Tabela 6. Parâmetros avaliados nos experimentos de obtenção dos materiais a partir de poliestireno.	35
Tabela 7. Condições de Impregnação/ Ativação do poliestireno.....	36
Tabela 8. Condições experimentais e rendimento.	42
Tabela 9. S_{BET} e $V_{0,95}$ para os CAs.....	51
Tabela 10. Condições efetuadas para os CAs do experimento exploratório.	57
Tabela 11. Condições do planejamento fatorial geral.	58
Tabela 12. S_{BET} e $V_{0,95}$ para os CAs obtidos.	59
Tabela 13. Análise de variância para a variável resposta S_{BET}	60
Tabela 14. Análise de variância para a variável resposta $V_{0,95}$	61
Tabela 15. Comparação da capacidade máxima de adsorção de diferentes CAs. ...	68
Tabela 16. Condições experimentais e rendimento dos materiais a partir de glicerina.	69
Tabela 17. S_{BET} e $V_{0,95}$ para todos os materiais de glicerina/ sal de ferro obtidos.....	71
Tabela 18. S_{BET} e $V_{0,95}$ de todos os materiais de poliestireno obtidos.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPET – *Associação Brasileira da Indústria do PET*

ANNOVA – *Análise de variância*

ANP – *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*

BET – *Brunauer Emmett e Teller*

CA – *Carvão Ativado*

CONAB– *Companhia Nacional de Abastecimento*

DFT– *Teoria funcional de densidade*

DRX– *Difratometria de raios-X*

EDX– *Energia Dispersiva de raios-X*

HPLC– *Cromatografia Líquida de alta eficiência*

IUPAC – *União internacional da Química Pura e Aplicada*

MEV– *Microscopia Eletrônica de Varredura*

NAPCEM– *Núcleo de Apoio a Pesquisa em Ciência e Engenharia de Materiais*

PP- *Polipropileno*

PS- *Poli(1-feniletileno)*

PVC – *Policloreto de vinila*

S_{BET} – *Área superficial específica*

SELURB – *Sindicato Nacional das Empresas de Limpeza Urbana*

TGA– *Análise Termogravimétrica*

V_{0,95} – *Volume total de poros*

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1. Carvão Ativado.....	21
1.2. Utilização de micro-ondas para a preparação de CAs	23
1.3. Planejamento fatorial.....	24
1.4. Aplicação de CAs em adsorção de contaminantes	25
1.5. Objetivos	26
2. METODOLOGIA	27
2.1 Preparação dos CAs	29
2.1.1 Glicerina como precursor - Parte A.....	29
2.1.2 Glicerina bruta como precursor - Parte B.....	32
2.1.3 Poliestireno como precursor- Parte B	33
2.2 Caracterização dos CAs	36
2.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	36
2.2.2 Difratometria de raios-X (DRX)	37
2.2.3 Espectroscopia Raman.....	37
2.2.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	37
2.2.5 Picnometria de Hélio	38
2.2.6 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂	38
2.3 Testes de Adsorção	38
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
3.1.1 Rendimento.....	42
3.1.2 Análise termogravimétrica.....	43
3.1.3 Difratometria de raio-X	44
3.1.4 Espectroscopia Raman	45

3.1.5 MEV	46
3.1.6 Picnometria de Hélio	48
3.1.7 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂	49
3.1.8 Planejamento fatorial 2 ³	50
3.1.8.1 Gráfico de Pareto.....	51
3.1.8.2 Probabilidade normal	53
3.1.8.3 Efeitos principais.....	55
3.1.9 Experimentos exploratórios para obtenção de CA com maior S _{BET}	56
3.1.10 Planejamento Fatorial Geral com três níveis para o tempo	58
3.1.10.1 Significância dos fatores do planejamento fatorial geral	59
3.1.10.2 Gráficos de superfície 3D para o planejamento geral para a S _{BET} e V _{0,95}	62
3.1.11 Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição de poros.....	63
3.1.13 Avaliação da capacidade de Adsorção dos CAs.....	65
3.1.14 Ativação de resíduo de glicerina em presença de sais de ferro.	68
3.1.15 Ativação de resíduos de poliestireno.	71
4. CONCLUSÃO.....	75
5. REFERÊNCIAS.....	77
ANEXO 1- PUBLICAÇÕES RELACIONADAS AO PROJETO.	88
ANEXO 2- COMITÊ DE ÉTICA	90

1. INTRODUÇÃO

O cenário mundial pressiona para o atendimento de metas ousadas para redução de emissão de gases de efeito estufa. Desta forma, o governo brasileiro se comprometeu com o acordo de Paris sobre mudança do clima que no desdobramento da meta até 2030, 20% de biodiesel será misturado ao diesel fóssil comercializado (1). A partir de março de 2020 no Brasil iniciou a obrigatoriedade da mistura de 12% de biodiesel ao diesel a qual foi extinta em junho passando a vigorar o B10 (mistura obrigatória do biodiesel) devido aos problemas de produção ocasionada pela atual pandemia (1, 2). Há uma projeção que a fabricação de biodiesel deverá alcançar 18 bilhões de litros em 2030 (3). Comparado ao diesel convencional, o biodiesel tem as vantagens de ser biodegradável, renovável, não-tóxico e possui baixas emissões de poluentes como o SO_x (4).

No processo de produção de biodiesel, forma-se um subproduto denominado glicerina bruta, na porção volumétrica de 1:9, ou seja, para cada 900 litros de biodiesel, 100 litros de glicerina são produzidos (5). A glicerina bruta possui em sua composição de 70 a 80% de glicerol, que para ser utilizado na maioria das aplicações deve ser purificado, um processo que atualmente é oneroso (6, 7). Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP), em 2019 foram produzidos aproximadamente 390 bilhões de litros de glicerina bruta (1). Portanto, encontrar novos usos para a glicerina bruta é de suma importância, a fim de assegurar a sustentabilidade da produção global de biodiesel. Caso contrário, este subproduto pode tornar-se uma barreira ao aumento da produção de biodiesel e ameaçará os ganhos ambientais da substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis.

Outra preocupação mundial é a poluição por resíduos sólidos, principalmente os polímeros termoplásticos, tais como polipropileno (PP), polietileno (PE), policloroeteno (PVC), poliestireno (PS), poliamida, entre outros (8). Os polímeros sintéticos, plásticos, remetem à modernidade, pois com os avanços tecnológicos buscam cada vez mais atender as necessidades da sociedade. Desde a Segunda Guerra se intensificou a utilização do plástico para substituir o metal, madeira e vidro que apresentam maior complexidade de transporte. Plásticos como polietileno tereftalato (PET), PP, PS, poliéster e silicones têm uma ampla gama de aplicações

em materiais com tempo de vida útil curto (7). Assim, montanhas de plásticos são descartadas como resíduos, o que torna de grande relevância pesquisas para o desenvolvimento de novas e eficientes tecnologias de transformação destes em material com valor agregado.

O descarte de resíduos plásticos em aterros sanitários ou controlados causa perda de material valioso e desperdício energético. Além de aterros, outra forma de descarte é a incineração, a qual provoca a emissão de gases cancerígenos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente (9). Em alguns locais os resíduos plásticos são descartados de forma incorreta em ruas ou cursos d'água, o que pode causar além da poluição visual (Figura 1), um grande impacto à vida aquática e humana devido aos micros plásticos.



Figura 1. Poluição visual de resíduos sólidos, principalmente plásticos descartados no Rio Guandu (10).

Estima-se que até 2025 o mundo produzirá 3 bilhões de toneladas de resíduos sólidos, dos quais aproximadamente 360 milhões de toneladas serão constituídas de plásticos que poderiam ser reciclados (11). No Brasil, a grande maioria destes resíduos é descartada de forma incorreta. Segundo Sindicato Nacional das Empresas de Limpeza Urbana (Selurb) isso acarreta, uma perda de R\$ 5,7 bilhões por ano (10).

Estima-se que a quantidade de plástico descartado nos resíduos sólidos coletados é de aproximadamente 11 milhões de toneladas de resíduo plástico por ano no Brasil (10). A quantidade supracitada é três vezes maior que a produção de café, um dos principais produtos agrícolas do país, com produção de 3,5 milhões de toneladas em 2018, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) (12, 13).

A reciclagem de plásticos começou no início dos anos 80, onde o material pós-consumo era devolvido ao depósito através de incentivos por alguns programas (9). A recuperação de plástico foi o próximo passo, em que o mesmo era picado em flocos, lavado para remover contaminantes e vendidos para usuários finais para fabricar novos produtos (9). Porém, até os dias atuais a reciclagem de plásticos ainda é baixa (1,28%) (14). De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do poli(etileno tereftalato) (ABIPET), a reciclagem desse resíduo plástico em 2015 foi de 51% no Brasil e 57% na Europa (15). Os métodos mais comuns são a reciclagem mecânica, produção de energia, indústria têxtil, produção de novas embalagens, entre outros (15, 16). Porém, muitos resíduos plásticos como o poli(1-feniletileno) (PS), principalmente o expandido, possuem baixa reciclagem. No Brasil, o poliestireno expandido é conhecido como "Isopor®", marca registrada da Knauf Isopor Ltda (17). O produto é constituído por pérolas a base de poliestireno que quando expandido possui 98% de ar e 2% de poliestireno. Sua utilização é diversa, sendo empregado em setores da agricultura, embalagens, construção civil, indústria de cosméticos, escovas de dentes, seringas, alguns brinquedos e proteção no transporte de eletrodomésticos. (17). Devido à constituição de ar ser maior na composição de materiais à base de PS, no Brasil, a reciclagem não é economicamente viável, pois o sistema de coleta ainda é realizado basicamente por catadores individuais ou pequenas cooperativas.

Diante do exposto, estudos são necessários para a transformação dos resíduos do biodiesel e dos resíduos plásticos em produtos com valor agregado. Uma alternativa para a transformação desses resíduos em produto com valor econômico é a produção de CAs. Material este que possui vasta aplicação, a qual está relacionada, com sua elevada área superficial (S_{BET}), porosidade desenvolvida e à sua diversidade de grupos superficiais (18).

A preparação do CA utilizando o processo de aquecimento convencional para o resíduo do biodiesel, a glicerina bruta e o resíduo plástico, o PS, é relatada na literatura por alguns autores (19, 20). Porém, não há relato da ativação utilizando o aquecimento com micro-ondas e H_3PO_4 como agente ativante. Nos últimos anos a utilização de micro-ondas para processos de ativação tem ganhado destaque devido às características como aquecimento uniforme, controle instantâneo, preciso e contato indireto de aquecimento dos materiais e o menor custo de processo (21-24).

1.1. Carvão Ativado

O carvão é um material carbonáceo com estrutura cristalina não grafítica, o qual sofreu um processo de carbonização para formação de uma massa de carbono fixa. Para a formação do CA o material sofre oxidação parcial nas paredes dos canais pré-existentes, desenvolvendo assim, uma S_{BET} (18).

Os CAs possuem propriedades físico-químicas diversas e porosidade desenvolvida, por isso podem ser aplicados em uma infinidade de propósitos, tais como: purificação de solventes, suporte para catalisador, em sistemas de filtração, além de material adsorvente para remoção de moléculas orgânicas tais como os poluentes emergentes (25-28) .

Para obtenção dos CAs uma grande variedade de matérias-primas/precursores pode ser utilizada, desde que atenda aos requisitos de alto teor de carbono e pequena quantidade de elementos inorgânicos. Tendo em vista essas características, uma grande variedade de resíduos carbonáceos é um precursor promissor. Na literatura é relatada diferentes resíduos para preparação de CAs, tais como: palmeira, casca de coco, resíduos agroindustriais, casca de café, talo de uva, bagaço de cana de açúcar, caroço de azeitona, couro *wet blue*, casca de nozes, palha em geral, espiga de milho, casca de arroz, PET, caule de palma, entre outros (29-33). As propriedades dos CAs podem ser influenciadas pelo tipo de agentes de ativação, tempo de ativação, condição de impregnação, temperatura de carbonização e características do precursor, tais como as impurezas inorgânicas (29, 34).

A preparação de um CA pode ser realizada pelo processo de ativação química, física ou combinada. A ativação física é realizada em duas etapas: (i) carbonização e

(ii) ativação em atmosfera de CO_2 ou vapor de H_2O como agente ativante. A grande desvantagem desse processo de ativação é a elevada temperatura utilizada no preparo, sendo que a temperatura de carbonização varia entre $(400-900)^\circ\text{C}$ e a temperatura de ativação em torno de $(600-900)^\circ\text{C}$ (29, 35). O processo de ativação química tem sido comumente realizado em temperaturas entre $(450-700)^\circ\text{C}$, no qual agentes ativantes atuam basicamente como desidratantes e/ou oxidantes. Inúmeros agentes ativantes são relatados na literatura tais como ZnCl_2 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH , KOH e K_2CO_3 , entre outros (23, 36-40). Após o processo de ativação o agente ativante é removido com lavagem ácida ou apenas utilizando água. A ativação combinada utiliza-se a ativação química e física concomitantemente (18).

Durante o processo de ativação ocorre o desenvolvimento de grupos superficiais de natureza diversificada, os quais dependerá do precursor utilizado, assim como do tipo de ativação (41). Apesar da natureza diversificada a maioria dos grupos superficiais são os grupos com presença de oxigênio, como grupos fenólicos, carboxílicos, cetonas, entre outros (41). Um esquema dos grupos superficiais em um CA é representado na Figura 2.

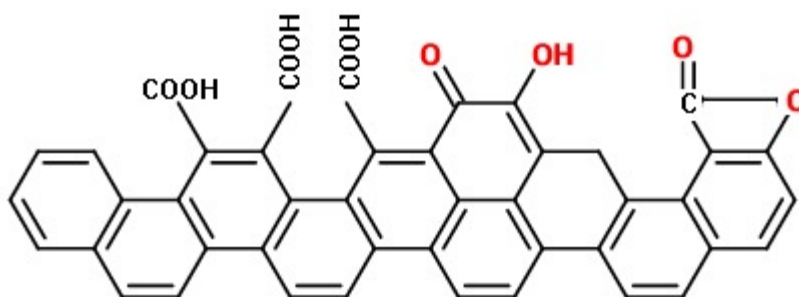


Figura 2. Representação da superfície de um CA. Fonte: Adaptado de (37).

A utilização do glicerol como precursor para preparação de carvões ácidos ou CAs é relatada na literatura por diversos autores (42-45). Cui e Atkinson descreveram a utilização do glicerol para a preparação do CA por ativação química / física, obtendo uma CA com S_{BET} de $560 \text{ m}^2/\text{g}$ (46). Porém, poucos autores relatam a preparação de CAs a partir de glicerina bruta, somente a partir de glicerol em sua forma purificada (19, 20).

Na literatura é relatada a produção de CA a partir de resíduos de plástico como o PET, PP ou PE (32, 33), contudo há poucos relatos sobre a utilização de PS. Paula

e colaboradores descrevem a preparação de um CA a partir de poliestireno expandido, ativado com uma grande proporção NaOH, 1:10 ($m_{\text{resíduo}}:m_{\text{NaOH}}$), obtendo uma S_{BET} de 2700 m²/g (33). Sun e colaboradores relatam a produção de CA esférico a partir da resina de poliestireno, obtendo um material com S_{BET} acima de 600 m²/g (47). Contudo, não há relato na literatura sobre a ativação de resíduos de poliestireno e glicerina com H₃PO₄ ou sal de ferro utilizando micro-ondas como fonte de aquecimento que apresenta um método com grande redução no gasto energético no processo de ativação.

1.2. Utilização de micro-ondas para a preparação de CAs

Micro-ondas é uma técnica promissora para o tratamento termoquímico e ativação de carvões. Como mecanismo de aquecimento temos, o aquecimento dielétrico em certas frequências, no qual os materiais recebem a energia por rotação dipolar interfacial e condução iônica. Assim, o atrito e colisão gerados pelo aumento da rotação molecular geram o aquecimento dos materiais (19).

Alguns autores descreveram as vantagens da utilização do aquecimento por micro-ondas em relação à utilização do aquecimento convencional para a produção de CA (21, 23, 48, 49). Dentre as vantagens são citados o aquecimento rápido e uniforme, menor tempo de preparação e como consequência a economia de energia (49). Ainda é relatado que a utilização de aquecimento por micro-ondas para preparação de carvões aumenta o rendimento dos materiais e a eficácia energética, tornando a técnica uma aliada ambiental (49, 50). Deng e colaboradores prepararam um CA a partir de talo de algodão impregnado com ZnCl₂ e micro-ondas como fonte de aquecimento. Os autores obtiveram um CA com S_{BET} superior a 700 m²/g com apenas 10 min de ativação (50). Dejang e colaboradores produziram CA a partir de macadâmia obtendo um CA micro e mesoporoso com elevada S_{BET} , aproximadamente 1500 m²/g (51). Liew e colaboradores obtiveram um CA micro e mesoporoso com S_{BET} de 1038 m²/g, utilizando ativação em presença de NaOH como agente ativante (40). Sauciera e colaboradores utilizaram micro-ondas e mistura de (ZnCl₂ e FeCl₃) como agente ativante obtendo um CA com S_{BET} de 619 m²/g com 10 min de ativação (52).

Diante do exposto, a utilização de micro-ondas mostra-se um processo viável para a preparação de CAs a partir de precursores lignocelulósicos. Contudo, não é relatada na literatura a utilização de micro-ondas para produção de CA a partir de resíduos de glicerina bruta e de poliestireno expandido, sendo uma alternativa promissora para desenvolvimento e aplicação de nova rota de preparação de CAs a partir desses resíduos tendo em vista a composição carbonácea que eles apresentam.

1.3. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística bastante utilizada em estudos químicos (53). Consiste em projetar um experimento, com o intuito de aperfeiçoar as condições reacionais, alterando todas as variáveis importantes ao mesmo tempo. Esta ferramenta além de facilitar a análise dos resultados, também possibilita analisar interações entre as variáveis, obtendo resultados com maior eficiência com menor número de experimento possíveis. O planejamento fatorial de um experimento leva em consideração todas as possíveis combinações que se podem ter entre os níveis de cada variável do experimento (53-55). Como exemplos de variáveis ou fatores de um experimento pode-se citar o tempo, temperatura, pressão, concentração, agitação, quantidade de agente ativante, entre outros, enquanto os níveis são os valores limitantes de cada fator (55). Portanto, os experimentos planejados são realizados de forma aleatória, levando em conta todos os tratamentos e variáveis possíveis, o que para diminuir os vícios de um determinado experimento (54).

Como já abordado anteriormente, as propriedades físico-químicas de um CA podem ser influenciadas pelos tipos e quantidades dos agentes ativantes, tempo de ativação, fluxo de gás, impregnação, temperatura de carbonização, potência e impurezas inorgânicas (29). Neste sentido, é de suma importância a utilização do planejamento fatorial para minimização de experimentos em na preparação de CAs. Assim os efeitos dos fatores que controlam o processo de ativação, como tempo de ativação, proporção precursor/agente ativante e potência de ativação do micro-ondas foram investigados neste trabalho utilizando o planejamento fatorial de dois níveis (2^3). A finalidade das técnicas de planejamento de experimentos fatoriais 2^3 , é investigar os efeitos sobre um resultado relevante, de 3 fatores com dois níveis cada um,

realizando-se os experimentos, sem prejudicar significativamente a exatidão das conclusões derivadas da análise de resultados (56).

1.4. Aplicação de CAs em adsorção de contaminantes

O processo de adsorção baseia-se em um processo físico-químico em que a molécula do contaminante, adsorbato, adere na camada externa do adsorvente até atingir um equilíbrio dinâmico. Os principais parâmetros que afetam a adsorção são as características dos poros, as estruturas químicas da superfície e as características físico-químicas do adsorvente (57). Devido a essas características, os CAs são materiais adsorventes de inúmeras substâncias, como compostos da indústria têxtil, farmacêutica, entre outras (58, 59).

A indústria farmacêutica possui em seu efluente um vasto grupo de compostos orgânicos constituídos de moléculas complexas, com diversos grupos funcionais. Devido à essa complexidade e diversidade dessas moléculas, a remoção se torna mais difícil e sua persistência delas no meio ambiente é uma preocupação atual. (27, 60-62). Estudos sobre a poluição de cursos d'água por esses contaminantes, os chamados “contaminantes emergentes” vêm ganhando destaque nos últimos anos (63, 64). Um caso preocupante é da persistência de antibióticos, pois a questão do aumento das bactérias resistentes aos antibióticos tornou-se um grande problema de saúde pública, a falta de controle da produção, consumo e descarte destas substâncias são principais desencadeadores dessa problemática (64). A ocorrência desses contaminantes em vários rios do mundo tem mostrado que estes compostos ou mesmo seus metabólitos são descartados em meio aquáticos, no qual podem afetar alguns microrganismos importantes para a vida aquática.

A amoxicilina é um dos antibióticos comerciais de grande importância industrial e comercial. A estrutura básica das penicilinas, ácido 6-aminopenicilânico, consiste em um anel tiazolidina fundido ao anel-lactama com uma cadeia lateral. A amoxicilina apresenta na cadeia lateral um grupo amina primário, que não existe em nenhuma outra penicilina. A amoxicilina é extremamente ativa contra organismos Gram-positivos e Gram-negativos, incluindo vários organismos entéricos patogênicos e devido à sua grande utilização é um potencial contaminante emergente. Logo, sua remoção de efluentes é fundamental devido a elevada toxicidade a uma grande

variedade de microrganismos, o que pode ocasionar vários problemas aos cursos de água (65).

As tecnologias disponíveis para o tratamento de água se dividem em métodos físicos, químicos e biológicos (66-69). Dentre os tratamentos químicos utilizados destacam-se os processos de adsorção para a remoção de inúmeros compostos orgânicos tais como corantes, pesticidas, herbicidas, metais pesados e compostos da indústria farmacêutica, entre estes a amoxicilina (70-72). Putra e colaboradores estudaram a adsorção de amoxicilina em bentonita e CAs, como um processo rápido e viável para descontaminação ambiental (73). Sellaoui e colaboradores utilizaram CA para adsorção de amoxicilina obtendo um máximo de 150 a 250 mg/g (74). Porém, até o momento, não foi relatado a adsorção de amoxicilina em CAs obtidos a partir dos resíduos de biodiesel ou resíduos de poliestireno como proposto neste trabalho.

1.5. Objetivos

O objetivo deste projeto foi a transformação de dois resíduos gerados em grande escala no Brasil em CAs utilizando micro-ondas como fonte de aquecimento. Além de agregar valor aos resíduos, os CAs produzidos foram avaliados na adsorção de poluentes emergentes, o que contribuirá duplamente para um ciclo ambientalmente correto.

Os objetivos específicos deste projeto foram:

- Avaliação da preparação dos CAs a partir da glicerina bruta, e resíduos de poliestireno expandido, utilizando micro-ondas em presença de H_3PO_4 e sais de ferro.
- Avaliação dos diferentes parâmetros para a produção dos CAs com elevada S_{BET} utilizando o planejamento fatorial com três variáveis e dois níveis;
- Caracterização dos diferentes materiais obtidos quanto às suas propriedades físico-químicas por diferentes técnicas;
- Avaliação da capacidade de adsorção dos CAs de contaminantes emergentes da indústria farmacêutica usando a amoxicilina como molécula modelo.

2. METODOLOGIA

Esta dissertação foi dividida em duas partes para melhor entendimento dos materiais preparados a partir de diferentes resíduos como matérias primas para preparação de CAs.

Na parte A é descrito o aproveitamento do resíduo do biodiesel, a glicerina bruta, para preparação de CA empregando micro-ondas como fonte de aquecimento. Devido as inúmeras variáveis que influenciam o processo de obtenção de um CA foi utilizado um planejamento fatorial com três fatores e dois níveis (2^3) e outro planejamento fatorial com a variável tempo em 3 níveis. Foram avaliados os parâmetros de ativação como potência do micro-ondas, proporção de agente ativante (H_3PO_4) e tempo de ativação.

Na parte B a glicerina e o poliestireno foram impregnados com sal de ferro ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ou $FeCl_3$) e para poliestireno também foi usado o H_3PO_4 como agente ativante. Posteriormente, ativados em atmosfera de nitrogênio em forno micro-ondas, avaliando os parâmetros de ativação variando o tempo, as relações resíduos/ativantes ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ou $FeCl_3$ e H_3PO_4) e a potência no forno micro-ondas. A princípio, as caracterizações dos CAS preparados nesta parte do projeto sugerem que estes são indicados somente para aplicações como catalisadores.

Na Figura 3 é apresentado um esquema da preparação dos materiais preparados na parte A.

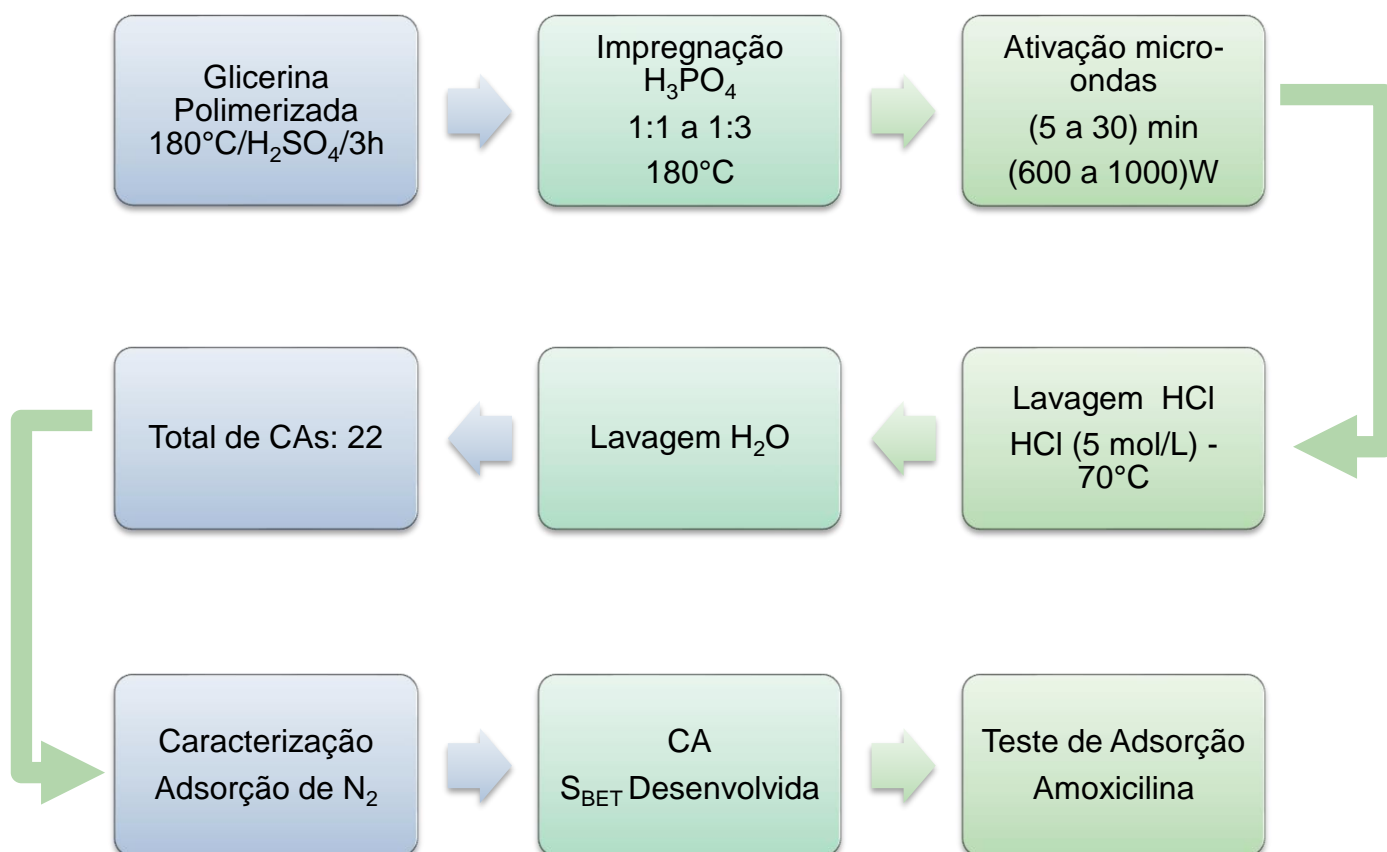


Figura 3. Fluxograma do processo de preparação de CA a partir da glicerina

Na Figura 4 é apresentado um fluxograma da preparação dos materiais apresentados na parte B.

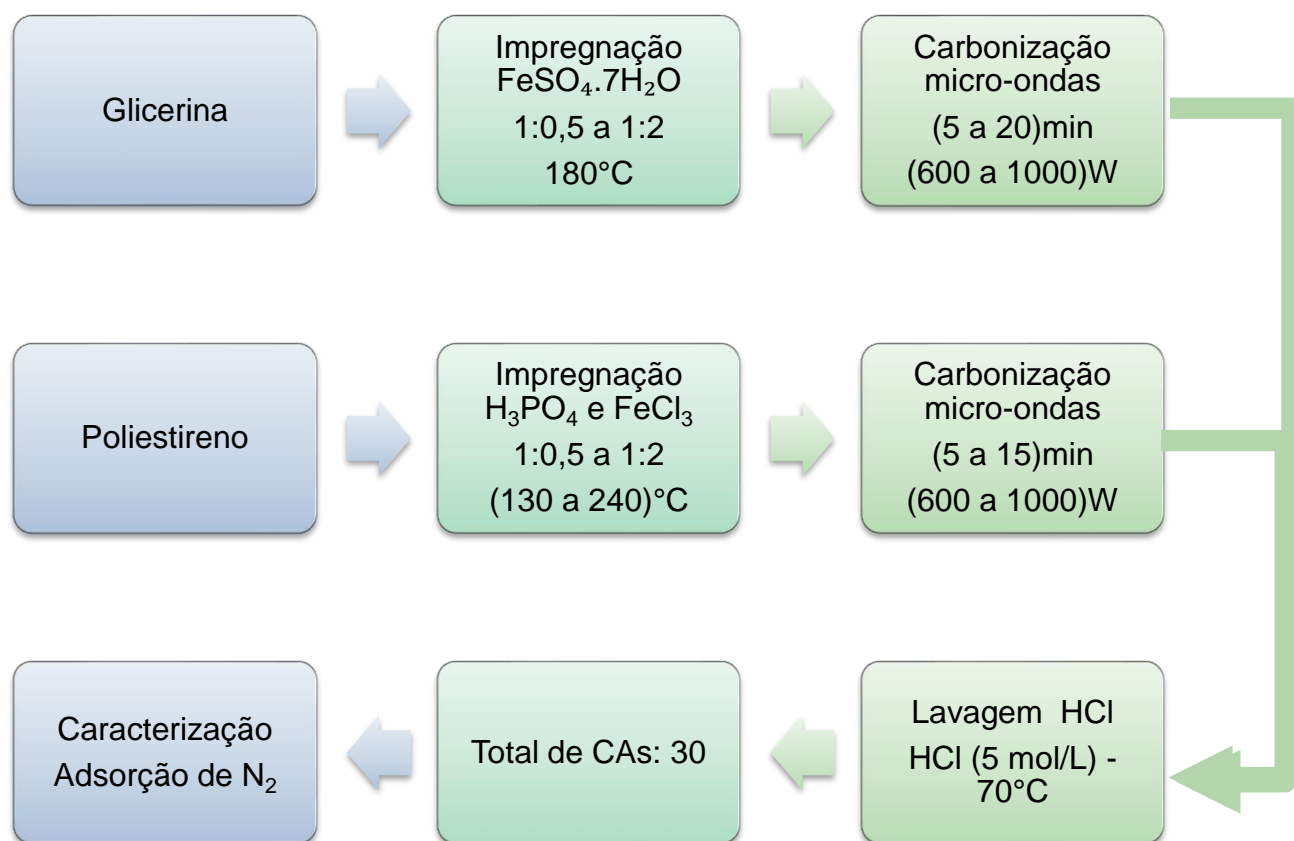


Figura 4. Fluxograma do processo de carbonização da glicerina e do poliestireno. Fonte: Autoria Própria.

2.1 Preparação dos CAs

2.1.1 Glicerina como precursor - Parte A

A polimerização da glicerina bruta (Oxiteno) foi realizada em presença de ácido sulfúrico (Vetec, 95-99%) em banho térmico a 180°C por 3h. A proporção utilizada foi de 30:1, ($m_{\text{glicerina}}:m_{\text{ác.sulfúrico}}$). A proporção utilizada foi baseada em estudos preliminares para que seja isenta de grupos sulfônicos no polímero obtido (44). Após a obtenção do polímero, este foi impregnado com diferentes proporções do agente ativante, H_3PO_4 (Vetec 85%). A impregnação foi realizada utilizando uma mistura de glicerina e H_3PO_4 nas proporções mássicas ,1:1 e 1:3, ($m_{\text{glicerina}}/m_{\text{ácido}}$) mantida a 180 °C durante 3 h em banho térmico.

A ativação foi realizada em forno micro-ondas da marca Eletrolux com potência máxima de 1000 W, variando tempo de ativação, razão resíduo/ativante e potência de radiação de fonte micro-ondas. Este forno foi adaptado com furação para passagem de mangueira para ativação em atmosfera inerte com fluxo de (N₂) de 50 ml/min. Após adaptação foi verificado que não havia perda de radiação. Na Figura 5 é mostrado o micro-ondas adaptado para a ativação dos precursores.



Figura 5. Micro-ondas doméstico adaptado para produção de CA.

Após a ativação, o material resultante foi lavado com solução de HCl (Vetec- 35-37%) 5 mol/L sob agitação a 70°C por 2h, e posteriormente, com água para a remoção do ácido residual. Em seguida o CA obtido foi seco em estufa por 3h a 70°C e macerado e peneirado para uniformização da granulometria. Foram utilizadas peneiras em aço inox de 150 e 500 *mesh* para homogeneização da granulometria do sólido entre 0,025 a 0,105 mm.

Para auxiliar na análise dos inúmeros parâmetros que podem influenciar na preparação dos CAs foram utilizados planejamentos estatísticos (54). Inicialmente foi empregado o planejamento fatorial completo 2³, sendo os parâmetros avaliados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental para ativação da glicerina com H_2SO_4 .

Fatores	Níveis	
	Baixo (-)	Alto (+)
β_1 - Tempo de ativação (min)	5	15
β_2 - Proporção ($m_{polimero}/m_{H_3PO_4}$)	1:1	1:3
β_3 - Potência do micro-ondas (W)	600	800

Fonte: Autoria Própria

Para o tratamento dos dados foi utilizado um software, *DESIGN EXPERT-7* em que foram obtidos a Análise Anova, Gráfico de Pareto. Os CAs utilizando o resíduo de glicerina em presença de H_3PO_4 foram denominados CXYZ, sendo (X=tempo de ativação; Y=proporção de agente ativante e Z=potência de micro-ondas). Na Tabela 2 são apresentadas as condições de ativação da glicerina.

Tabela 2. Planejamento estatístico dos experimentos para obtenção de CAs.

Ensaio	Tempo(min) (β_1)	Razão resíduo ativante (m:m)	Potência(W) (β_3)
		(β_2)	
1	5	1:1	600
2	5	1:1	800
3	15	1:1	600
4	15	1:1	800
5	5	1:3	600
6	5	1:3	800
7	15	1:3	600
8	15	1:3	800

2.1.2 Glicerina bruta como precursor - Parte B

A glicerina bruta (Oxiteno) foi polimerizada como descrito anteriormente. Após a obtenção do polímero este foi impregnado com diferentes proporções (1:0,5 e 1:1) do agente ativante, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) e FeCl_3 (Sigma Aldrich). O sulfato de ferro foi dissolvido em 50 ml de água destilada, e posteriormente, homogeneizado junto ao polímero. Em seguida foi impregnado em banho térmico a 180°C por 3 h.

Os materiais obtidos a partir de glicerina com sal de ferro foram nomeados com a seguinte nomenclatura FWXYZ, sendo W= inicial do sal de ferro utilizado, X=tempo de ativação; Y=proporção de agente ativante e Z=potência de micro-ondas (Tabelas 3 e 4).

Tabela 3. Condições experimentais materiais de glicerina:FeSO₄.7H₂O.

Amostra	Proporção FeSO₄.7H₂O	Tempo (min)	Potência (W)
FS10I600	1:1	10	600
FS5I800	1:1	5	800
FS10M800	1:0,5	10	800
FS10I800	1:1	10	800
FS15I800	1:1	15	800
FS20I800	1:1	20	800
FS10I1000	1:1	10	1000
FS10II800	1:2	10	800

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 4. Condições experimentais materiais de glicerina:FeCl₃.

Amostra	Proporção FeCl₃	Tempo (min)	Potência (W)
FC15I800	1:1 FeCl ₃	15	800
FC0,01101000	1:1 FeCl ₃	10	1000

Fonte: Autoria Própria

2.1.3 Poliestireno como precursor- Parte B

Os resíduos de poliestireno expandido foram obtidos a partir de copos de café e marmitex. As embalagens foram higienizadas e cortadas em pequenos pedaços de aproximadamente 2 x 2 cm. Em seguida foi realizado um tratamento para remoção do ar, utilizando 5g de resíduo de poliestireno e 20 ml de diclorometano (Synth) (75). Após a instantânea evaporação do solvente, o material resultante foi impregnado com

H_3PO_4 (Vetec 85%) e FeCl_3 (Sigma Aldrich) em banho térmico, sob agitação constante. A impregnação dos resíduos foi realizada em diferentes tempos e temperaturas como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5. Condições utilizadas na impregnação do poliestireno.

Impregnação		
Precursor + Ativante	Proporção	Banho Térmico
Poliestireno + H_3PO_4	1:1 e 1:2	3h – 180°C/2h – 240°C
Poliestireno + diclorometano + H_3PO_4	1:1	20 min – 130°C
Poliestireno + diclorometano + FeCl_3	1:1	20 min – 130°C

Fonte: Autoria Própria.

Os parâmetros avaliados na ativação do poliestireno foram o tempo de ativação, a potência de micro-ondas e a razão resíduo/ativante, como descrito nas Tabelas 6 e 7. Os materiais obtidos a partir de poliestireno foram nomeados com a seguinte nomenclatura IVWXYZ, sendo V= agente impregnante, W= inicial do sal de ferro utilizado, X=tempo de ativação; Y=proporção de agente ativante e Z=potência de micro-ondas.

Tabela 6. Parâmetros avaliados nos experimentos de obtenção dos materiais a partir de poliestireno.

Amostra	Proporção Poliestireno/ H₃PO₄	Temperatura Impregnação	Tempo Impregnação (h)	Potência Micro- ondas (W)	Tempo Micro- ondas (min)
1	1:1	180	3	600	5
2	1:1	180	3	800	15
3	1:1	-	-	600	5
4	1:1	240	2	600	12
5	1:2	240	2	600	15
6	1:1	130	0,33	800	15
7	1:1	130	0,33	600	15
8	1:1	130	0,33	1000	15

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 7. Condições de Impregnação/ Ativação do poliestireno.

Amostra	Proporção Poliestireno/ FeCl ₃	Temperatura Impregnação	Tempo Impregnação (h)	Potência Micro- ondas (W)	Tempo Micro- ondas (min)
1	1:1	130	3	600	10
2	1:1	130	3	800	10
3	1:1	130	-	800	5
4	1:1	130	2	800	15

Fonte: Autoria Própria.

Para avaliação do processo de ativação em forno convencional, o poliestireno foi impregnado com FeCl₃ na proporção 1:1, ($m_{\text{resíduo}}: m_{\text{FeCl}_3}$) em banho térmico a 200°C por 5 min.

A ativação do material foi realizada a 450°C por 1h em atmosfera inerte de nitrogênio. Após a ativação o material resultante foi lavado e o tamanho de partícula foi homogeneizado como descrito anteriormente.

2.2 Caracterização dos CAs

Os CAs foram caracterizados por diferentes técnicas: adsorção de N₂ a -196°C (BET), DRX, microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a um detector de energia dispersiva de raios-X (EDX), espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TGA) e Picnometria de He.

2.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para a determinação da estabilidade dos CAs obtidos e da quantidade de material inorgânico, teor de cinzas, foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento TG209F1 Phoenix da marca Netzsch (NAPCEM – ICT **Núcleo**

de Apoio à Pesquisa em Ciência e Engenharia de Materiais – Instituto de Ciência e Tecnologia). Utilizou-se aproximadamente 3 mg da amostra, sob aquecimento de 30 a 800°C, taxa de aquecimento de 20°C/min, sob fluxo de ar sintético de 50 mL/min.

2.2.2 Difratometria de raios-X (DRX)

Para determinação da estrutura cristalina do CA obtido foi utilizada a análise (DRX) realizada em aparelho modelo Ultima IV marca Rigaku (NAPCEM – ICT), utilizando radiação K α de um ânodo de cobre ($\lambda=1,54056$ Å), 40 kV e 30 mA, velocidade 1,5 °/min, faixa de varredura (2θ) de 5° a 80°, passo de varredura 0,01° e velocidade de 20°/min.

2.2.3 Espectroscopia Raman

A estrutura dos CAs foi analisada pela espectroscopia Raman em um aparelho da Horiba modelo Labram HR (ITA – Instituto Tecnológico de Aeronáutica), com fonte de laser de 532 nm, com tempo de varredura de 30 min e com intervalo espectral de (400 a 3500) cm⁻¹.

2.2.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Para determinação das características morfológicas foi realizada a análise de MEV. As amostras foram analisadas em microscópio Inspect S50 da marca FEI (NAPCEM – ICT), operando a 20 KV de tensão com filamento de tungstênio. As amostras foram adicionadas sobre *stubs* (suporte de alumínio) sendo fixadas com fita de carbono dupla face, e posteriormente, foram cobertas com ouro em um Sputtering-Q150R (NAPCEM-ICT). As micrografias foram geradas com ampliações de 150 a 10000 vezes.

2.2.5 Picnometria de Hélio

Para avaliar a densidade real foi realizada a análise de picnometria utilizando gás Hélio (He) em um picnômetro da marca Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e (NAPCEM – ICT). A pressão durante a análise foi de 19 psi e temperatura de 27,4 °C.

2.2.6 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂

Para a determinação das propriedades da S_{BET} dos CAs foi executada a análise de adsorção/dessorção de nitrogênio a -196°C. As amostras foram pré-tratadas a 240 °C por 2h para remoção de vapores adsorvidos e em seguida foi realizada a adsorção/dessorção de nitrogênio em um aparelho de fissisorção da marca Quantchome Instrument: Nova 4200 (NAPCEM – ICT). A S_{BET} foi obtida pela utilização da equação matemática proposta por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (76). A distribuição de poros foi gerada pela teoria funcional de densidade (DFT) obtida pelo programa do próprio equipamento (Nova 4200). Em pressão relativa (P/P₀) de 0,95 foi gerado o $V_{0,95}$.

2.3 Testes de Adsorção

Para verificar a aplicabilidade do CA na adsorção de contaminantes emergentes, foi utilizada a amoxicilina como modelo. A amoxicilina é um antibiótico beta-lactâmico que pertence ao grupo das penicilinas. A estrutura da amoxicilina é apresentada na Figura 6.

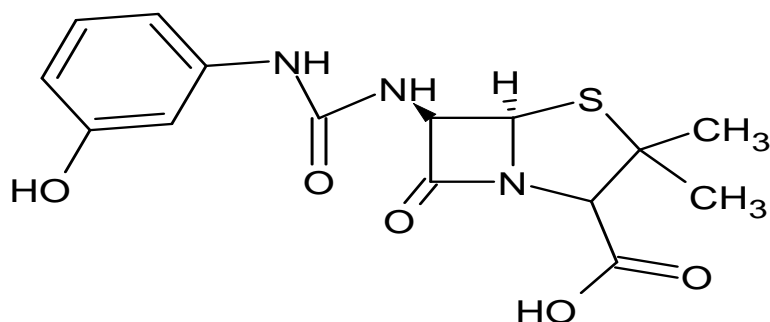


Figura 6. Estrutura química da amoxicilina. Fonte: Autoria Própria.

Os testes de adsorção foram realizados em batelada, utilizando-se 10 mg do CA preparado e 10 mL da solução de amoxicilina em diferentes concentrações (36, 45, 108, 180, 252) mg/L, mantidos em agitação constante (200 rpm) por 24 h. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 20 min, para separação do sobrenadante com o intuito de determinar a concentração restante, concentração de equilíbrio (C_{eq}). A determinação da C_{eq} foi realizada por duas técnicas com o intuito de verificar a eficiência destas: A análise por espectrometria na região UV-visível foi realizada em um equipamento Jasco V-730iRM e a análise por cromatografia líquida (HPLC) foi realizada em um sistema da Agilent (1220 Infinity LC Gradient System) com detector de UV-visível.

O comprimento de onda (λ) para a determinação da concentração de equilíbrio (C_{eq}) por espectroscopia de UV-visível foi determinado através de uma varredura de 200 a 500 nm em uma solução de 20 mg/L, de forma a obter absorção máxima para a amoxicilina em 228 nm. O tempo de retenção determinado em HPLC foi de 7,971 min.

As análises por HPLC foram realizadas utilizando uma coluna Agilent C18 (250 mm x 4,6 mm, 5 μ m) de comprimento de onda de 228 nm. As amostras foram filtradas em um filtro de tamanho de poros de 0,2 μ m com o intuito de remover todos os materiais particulados.

Foram validadas, em estudos prévios, as seguintes condições de análise para o método de trabalho:

Volume de injeção da amostra: 50 μ L

Fase móvel utilizada: (A) Água miliQ; (B) Metanol (CH₃OH)

Fluxo da fase móvel: 0,5 mL/ min

Temperatura da coluna: 25°C

Comprimento de onda do detector: 228 nm.

O esquema do sistema de gradiente da fase móvel é apresentado na Figura 7.

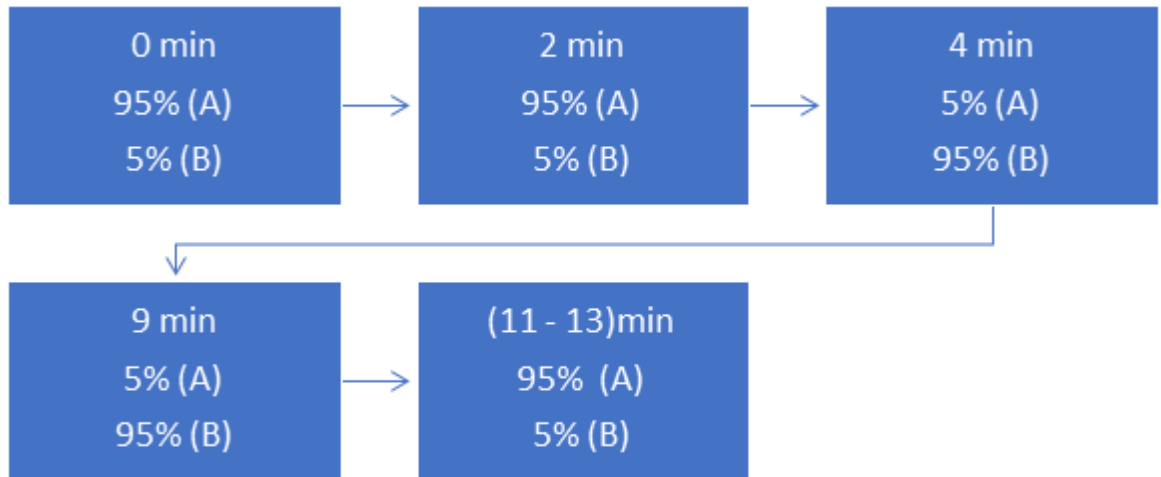


Figura 7. Esquema do gradiente da fase móvel utilizado. Fonte: Autoria própria

Utilizando os dados obtidos por UV-visível e HPLC das soluções padrões, foi possível calcular e plotar as curvas analíticas conforme Figura 8.

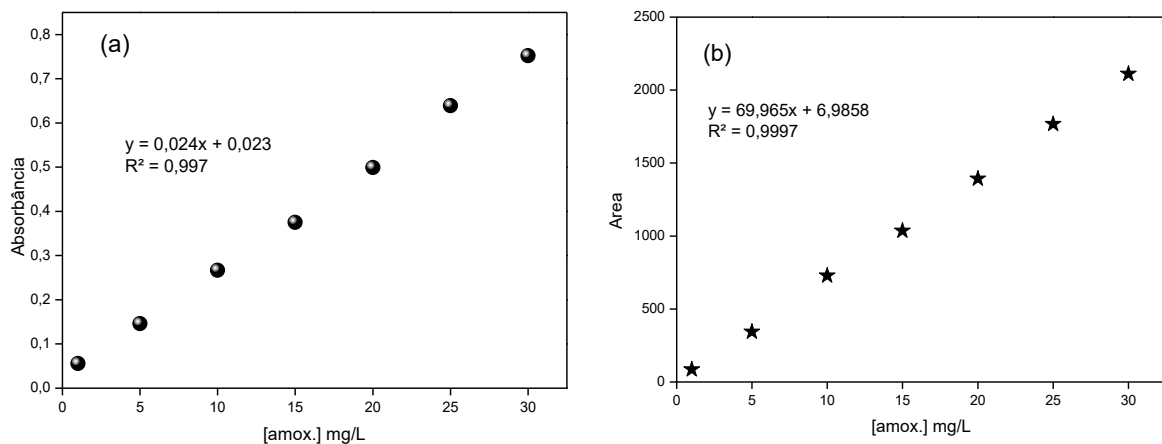


Figura 8. Curva analítica para a amoxicilina (a) HPLC e (b) Espectroscopia de UV-visível. Fonte: Autoria Própria.

A capacidade máxima de adsorção (Q_{eq}) foi determinada utilizando a equação 1:

$$Q_{eq} = \frac{(C_i - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Em que C_i =concentração inicial (mg/L); C_{eq} = concentração de equilíbrio (mg/L); v = volume da solução de contaminante (L) e m = massa de CA (g).

Para determinação da capacidade máxima de adsorção foi realizada a linearização através da equação de Langmuir. O modelo de Langmuir assume adsorção em monocamada em uma superfície homogênea sem interações entre as moléculas adsorvidas (77).

$$Q_{eq} = C_{eq} / q_{eq} = 1 / K_L q_{max} + C_{eq} / q_{max} \quad (2)$$

Na qual q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg/g), q_{eq} é a capacidade de adsorção (mg/g), C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg/L) e K_L é a constante de Langmuir (L/g).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos próximos tópicos serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na execução dos experimentos da Parte A, na qual descrevemos os CAs a partir da glicerina em presença de H_3PO_4 .

3.1.1 Rendimento

Para conhecer a eficiência do processo de preparação dos CAs a partir de resíduos glicerina em presença de H_3PO_4 utilizando o método de ativação em micro-ondas, foi calculado o rendimento para os materiais. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Condições experimentais e rendimento.

Amostra	Proporção	Tempo (min)	Potência (W)	Rendimento (%)
	H_3PO_4			
C5I600	1:1	5	600	49
C5I800	1:1	5	800	52
C15I600	1:1	15	600	47
C15I800	1:1	15	800	37
C5III600	1:3	5	600	57
C5III800	1:3	5	800	46
C15III600	1:3	15	600	49
C15III800	1:3	15	800	32

Legenda: Fatores (-): [1:1 m:m, 5 min, 600 W], Fatores (+): [1:3 m:m, 15 min, 800W]. Fonte: Autoria Própria.

Os CAs preparados com menor proporção de agente ativante e menor tempo de ativação apresentaram maior rendimento, aproximadamente 50%. Para os CAs preparados com maior proporção de agente ativante e maior tempo de ativação

verificou-se uma diminuição do rendimento com o aumento da potência de ativação, C15III600 e C15III800 apresentaram resultado de 49% e 32%, respectivamente. Geralmente, o rendimento é usado como um indicador do grau de ativação do CA produzido. Assim, à medida que a ativação prossegue, ocorre uma diminuição da matéria carbonácea e, conseqüentemente, um aumento notável da porosidade. Na literatura são apresentados resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho, mostrando a eficácia do processo de ativação na obtenção de CA. Lim e colaboradores obtiveram CA em presença de diferentes proporções de H_3PO_4 com rendimento de aproximadamente 50% (78). Chen e colaboradores obtiveram um rendimento de 29% a 37% para CAs preparados em presença de H_3PO_4 (79).

3.1.2 Análise termogravimétrica

Para analisar o teor de componentes inorgânicos dos CAs, ou seja, as cinzas utilizaram-se a técnica de análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera oxidante (ar sintético). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 9.

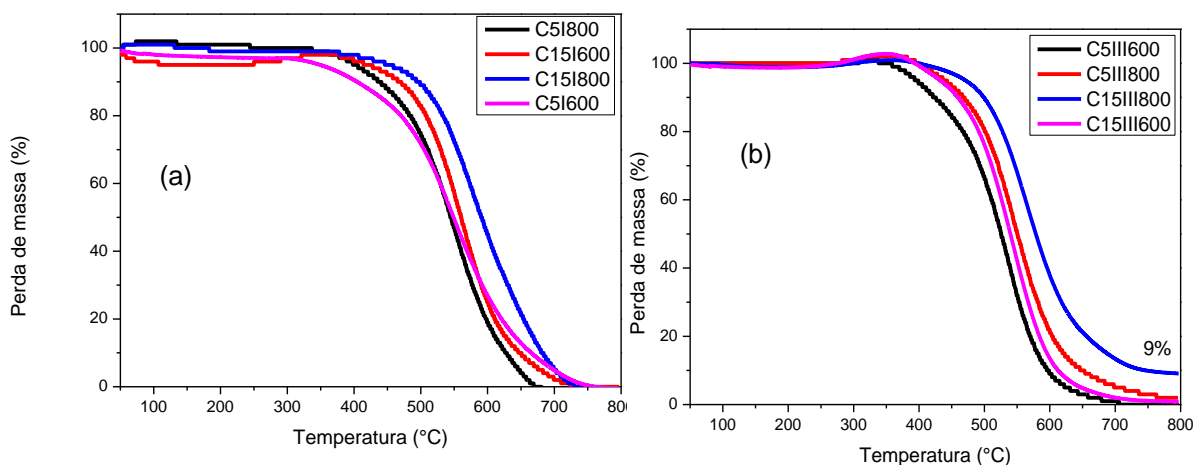


Figura 9. Curvas de TGA para os CAs a partir de glicerina: H_3PO_4 . (a) Proporção resíduo:agente ativante 1:1. (b) Proporção resíduo:agente ativante 1:3. Fonte: Autoria Própria.

Todos os CAs possuem curvas similares, demonstrando estabilidade em presença de oxigênio até temperatura próxima de 400°C e posteriormente ocorre a carbonização completa. Os CAs preparados são isentos de componentes inorgânicos, exceto o C15III800 com teor de cinzas de 9%, já que o C15III800 foi o material que

apresentou menor rendimento, o que pode ter levado a um aumento da concentração de teor de cinza no material (16). Estudos realizados anteriormente demonstraram que o polímero preparado sem a presença de agente ativante não possui componentes inorgânicos (44). Cui e Atkinson demonstraram um teor de cinzas de 1 a 4% quando prepararam um CA a partir do glicerol utilizando H_3PO_4 como agente ativante (20). Lee e colaboradores relataram um CA, a partir de casca de palmito tratado com H_3PO_4 , com teor de cinzas variando de 6 a 14% (80). Ribeiro e colaboradores ao preparar carvão de glicerol relataram a estabilidade do material até 400°C e teor de cinzas negligenciável (81). Com isso, a quantidade de cinzas do C15III800 pode ser atribuída à remoção incompleta do agente ativante.

3.1.3 Difratomia de raio-X

Para determinação da estrutura cristalina foi utilizada a análise de difratometria de raios-X. Os difratogramas para os materiais C15III800, C5III600 e C15III600 são apresentados na Figura 10.

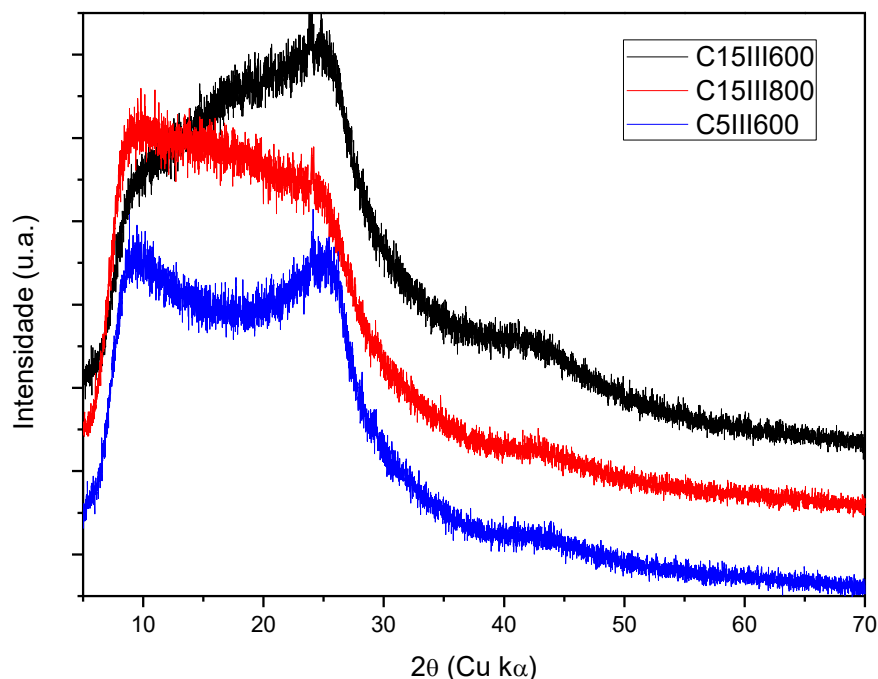


Figura 10. Difratomogramas dos CAs obtidos. Fonte: autoria própria.

Os difratogramas para todos os carvões foram semelhantes, foi observado a formação de um halo largo de 10° a 30° (002) e um pequeno halo centrado em 44° (100), característicos de carvão amorfo, indicando baixa cristalinidade. Resultados semelhantes são relatados na literatura. Duan e colaboradores relatam que um pico largo (002) centrado em 20° é resultado do desenvolvimento incompleto de micro estrutura cristalina, e um pequeno pico (100) centrado em aproximadamente 45° pode ser atribuído a camadas desordenadas de grafite formadas durante o processo de ativação (82). Yang e colaboradores produziram CA utilizando H_3PO_4 como agente impregnante, revelando a estrutura desordenada típica, indicado por um halo centrado em cerca de 23° (83).

3.1.4 Espectroscopia Raman

Os resultados obtidos pela espectroscopia Raman para o C15I600, C5I600, C15III600 e C15III800 são apresentados na Figura 11.

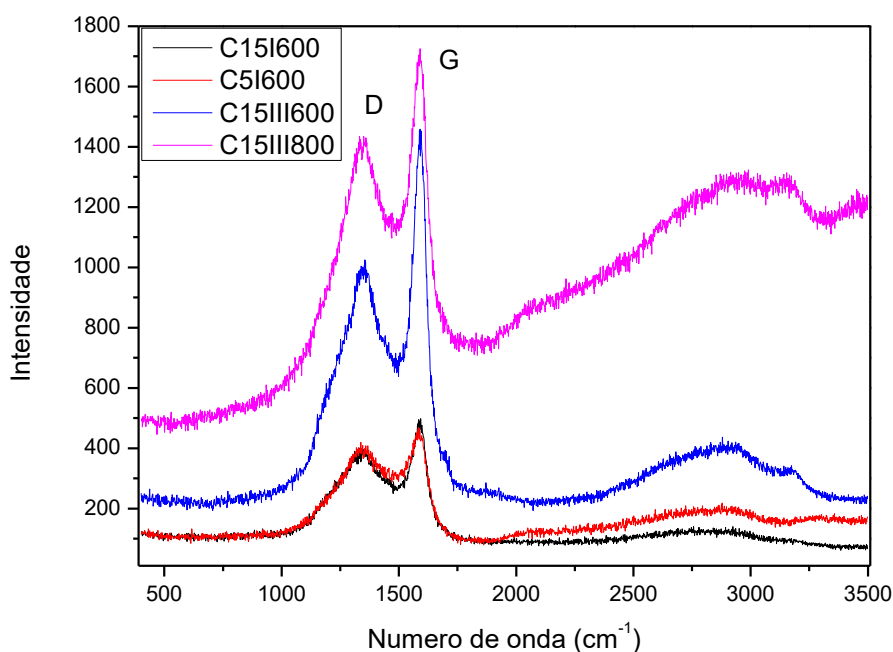


Figura 11. Espectroscopia Raman dos materiais. Fonte: Autoria Própria.

Os espectros para os CAs analisados foram semelhantes. Observa-se uma banda intensa centrada em 1350 cm^{-1} , denominada de banda D, característica da

vibração de carbono sp^3 na ligação carbono-carbono, indicando a obtenção de uma estrutura desordenada. A presença da banda centrada em 1590 cm^{-1} , denominada banda G, é típica da vibração de carbono sp^2 na ligação carbono=carbono de estrutura gráfica (84). Na literatura também foi encontrado para CA a partir de palha de milho, o pico D em cerca de 1355 cm^{-1} e o pico G em cerca de 1593 cm^{-1} característicos de carbono amorfo e gráfico, respectivamente (83, 85). A presença de desordem na camada de carbono pode ser evidenciada pela banda ser larga, corroborando com os resultados de DRX.

Yang e colaboradores estudaram o grau de grafitação pela razão de intensidade relativa da banda D e G (I_D / I_G). O valor de I_D / I_G variou de 0,73 a 0,82, sugerindo que o processo de ativação do H_3PO_4 aumentou o grau de grafitação (83). Neste trabalho o índice de grafitação encontrado foi de 0,71; 0,78; 0,83 e 0,84 para o C15III600, C15I600, C15III800 e C5I600, respectivamente. Resultados estes semelhantes aos relatados por Yang, mostrando a influência das condições de ativação na grafitação do material (86).

3.1.5 MEV

Para determinação da morfologia do CA foi utilizado o MEV. As micrografias obtidas são apresentadas na Figura 12.

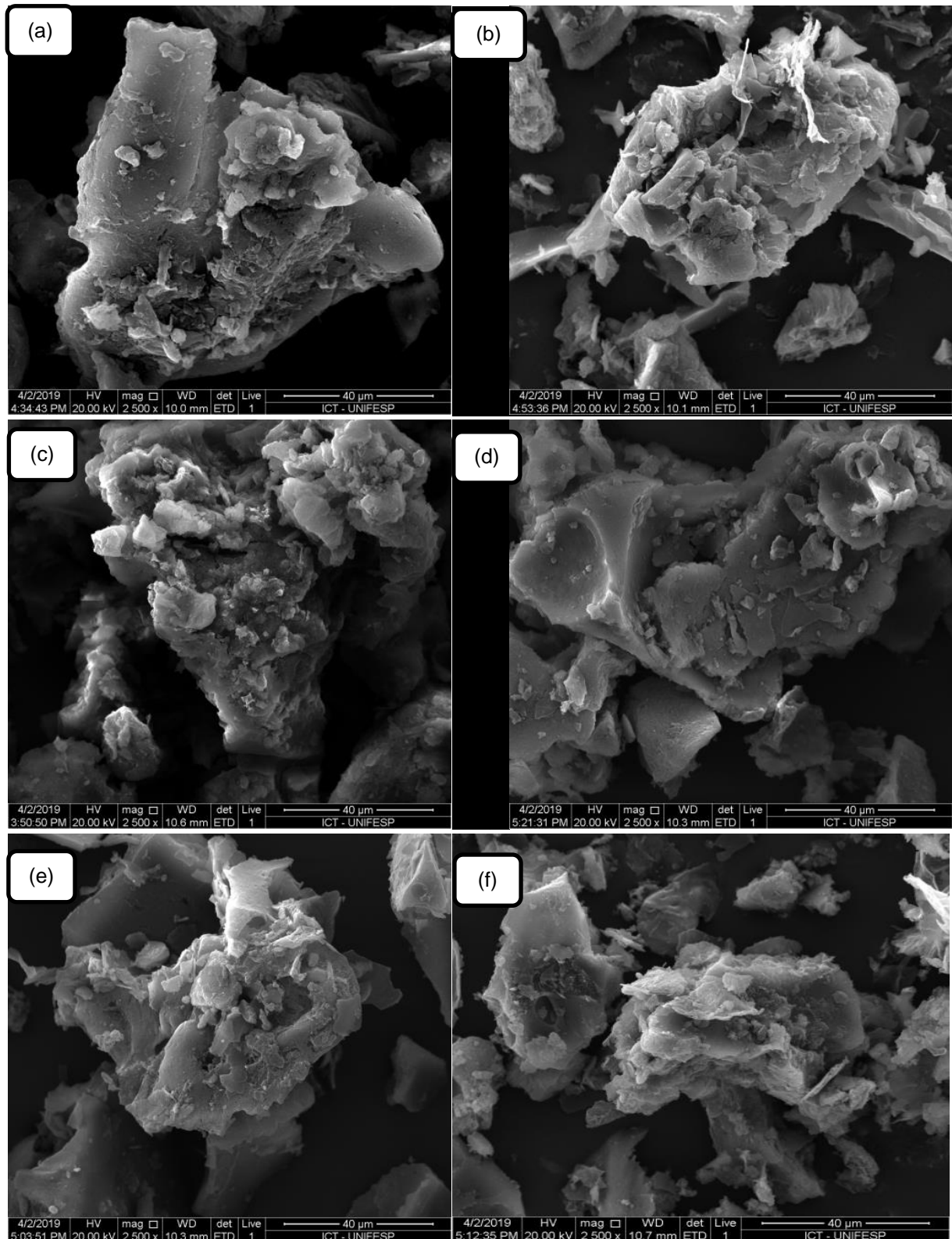


Figura 12. Micrografias dos Materiais: (a)C5I600; (b)C15I600; (c)C15I800; (d)C5III600; (e)C15III600 e (f) C15III800. Fonte: Autoria Própria.

Pelas micrografias pode-se observar que não há variação da morfologia para os CAs preparados com presença de H_3PO_4 com morfologia irregular rugosa. Quando se compara as micrografias obtidas neste trabalho para os CAs com outros obtidos anteriormente pelo grupo, verifica-se que a ativação forma uma superfície rugosa indicando o efeito do agente ativante (87).

3.1.6 Picnometria de Hélio

Para determinação da densidade real dos CAs as amostras foram analisadas via picnometria de Hélio. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 13.

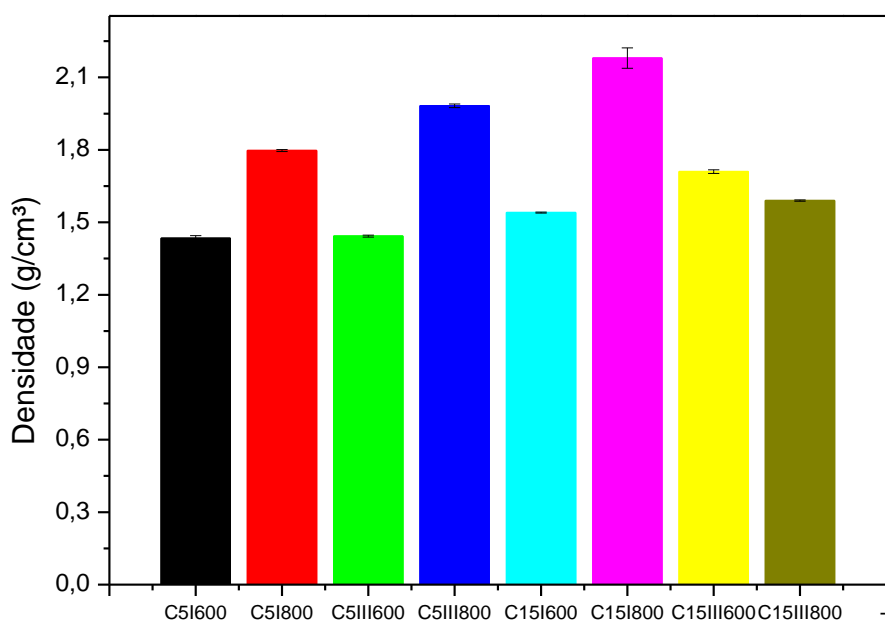


Figura 13. Densidade dos CAs preparados. Fonte: Autoria Própria.

A densidade encontrada para os CAs foi de 1,43 a 2,18 g/cm³ nas condições avaliadas. A densidade aparente obtida para um CA está diretamente ligada à natureza do material precursor e do processo de preparação (24). Densidades semelhantes e/ou mesmo superiores foram descritas por Martinez e colaboradores, obtendo valores de 2,4 e 2,7 g/cm³ para CAs a partir de babaçu (88). Mangueira relata que a densidade aparente está diretamente ligada à natureza do material precursor e do processo de preparação do CA (89). Guilhen relatou uma densidade de 0,88 g/cm³

para CA a partir de endocarpo do coco da macaúba. Segundo o autor, com o aumento da temperatura de ativação obtém-se CA com maior densidade (87).

3.1.7 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂

Com o intuito de determinar as características porosas e S_{BET} dos materiais preparados foram realizadas análises de adsorção/dessorção de nitrogênio. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 14.

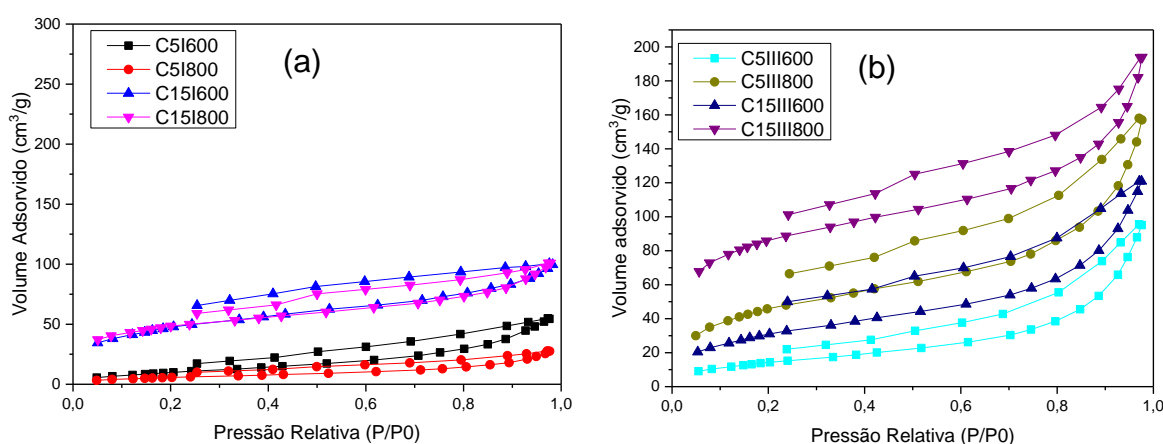


Figura 14. Isotermas de adsorção de N₂ para os CAs obtidos (a) Proporção de agente ativante de 1:1. (b) Proporção de agente ativante de 1:3. Fonte: Autoria Própria.

As isotermas obtidas para os CAs podem ser classificadas como tipo I, que são, características para sólidos microporosos e do tipo IV, com histerese acima de $P/P_0=0,4$, que são características de sólidos mesoporosos. Também é possível classificar o tipo de histerese como H4, característica para mesoporos heterogêneos (90). É importante mencionar que com o aumento da quantidade de agente ativante verifica-se a formação de mesoporo evidenciado pela maior histerese para as isotermas, formação de multicamadas de adsorção. A geração de porosidade na presença de H_3PO_4 ocorre pela sua intercalação na estrutura interna dos materiais carbonáceos, aumentando a formação de polifosfatos, e consequentemente, ocorre maior abertura de poros (91, 92). A distribuição do tamanho de poros foi realizada pela DFT e é apresentada, especialmente poros de maior tamanho, demonstrado na Figura 15 (93).

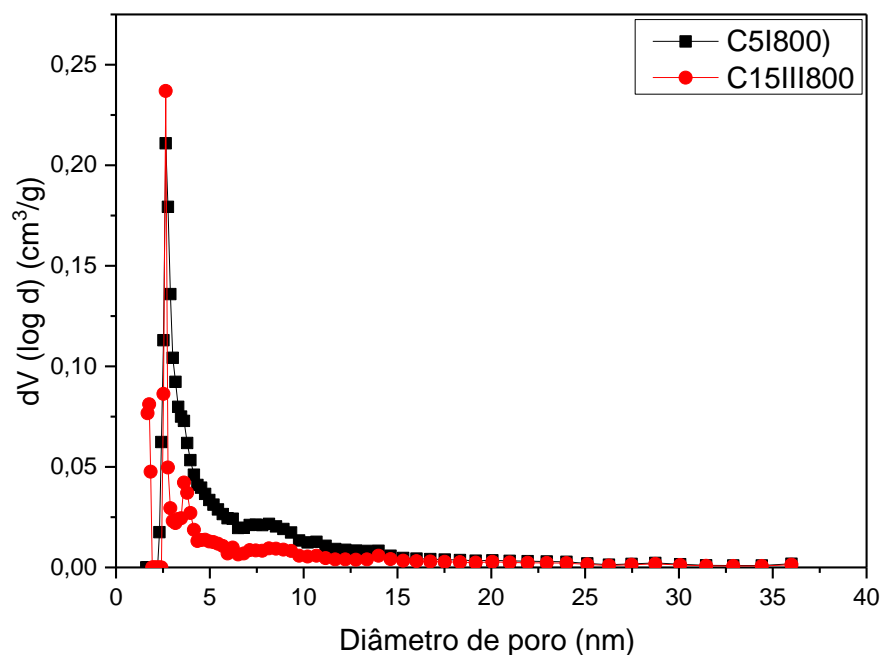


Figura 15. Distribuição de poros para o material com menor volume de poro C5I800 e para o material com maior volume de poro C15III800. Fonte: Autoria Própria.

Pela distribuição de poros pode-se confirmar que foram formados CAs com a presença de microporosos com diâmetro em aproximadamente 2 nm e mesoporosos, com diâmetro variando de 2 a 10 nm. De acordo com a classificação da IUPAC para tamanho de poros os microporos são poros abaixo de 2 nm, mesoporos de 2 nm a 50 nm e macroporos são poros acima de 50 nm (94).

3.1.8 Planejamento fatorial 2^3

A partir dos dados de adsorção de nitrogênio foi calculada a S_{BET} e $V_{0,95}$ para os carvões obtidos. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. S_{BET} e $V_{0,95}$ para os CAs.

Amostra	Proporção		Tempo (min)	Potência (W)	S_{BET} (m^2/g)	$V_{0,95}$ (cm^3/g)
	H_3PO_4 (g/g)					
C5I600	1:1		5	600	41	0,080
C5I800	1:1		5	800	22	0,04
C15I600	1:1		15	600	172	0,149
C15I800	1:1		15	800	173	0,151
C5III600	1:3		5	600	54	0,136
C5III800	1:3		5	800	172	0,223
C15III600	1:3		15	600	117	0,178
C15III800	1:3		15	800	305	0,282

Legenda: Fatores (-): [1:1 m:m, 5 min, 600 W], Fatores (+): [1:3 m:m, 15 min, 800W] Fonte: Autoria Própria.

Os CAs com maior proporção de agente ativante, potência e tempo de ativação apresentaram a maior S_{BET} , e $V_{0,95}$, 305 m^2/g e 0,282 cm^3/g , respectivamente (Tabela 4). O volume poroso obtido foi semelhante aquele relatado na literatura por Yang e colaboradores quando prepararam CA a partir de palha de milho com H_3PO_4 como agente ativante, obtendo $V_{0,95}$ de 0,387 cm^3/g e S_{BET} de 464 m^2/g (86).

As análises do planejamento fatorial foram realizadas para as variáveis respostas de S_{BET} e $V_{0,95}$ no programa DESIGN EXPERT 7. Foram realizadas as análises estatísticas do modelo do planejamento de experimentos 2^3 e nessas análises foram obtidos o gráfico de Pareto, a Probabilidade Normal e os Efeitos Principais.

3.1.8.1 Gráfico de Pareto

Os fatores, tempo de ativação, proporção de agente ativante e potência do micro-ondas são avaliados quanto à significância utilizando o gráfico de Pareto. Sendo

obtidos os gráficos de Pareto para a S_{BET} e $V_{0,95}$ são apresentados na Figura 16 (a) e 16 (b), respectivamente.

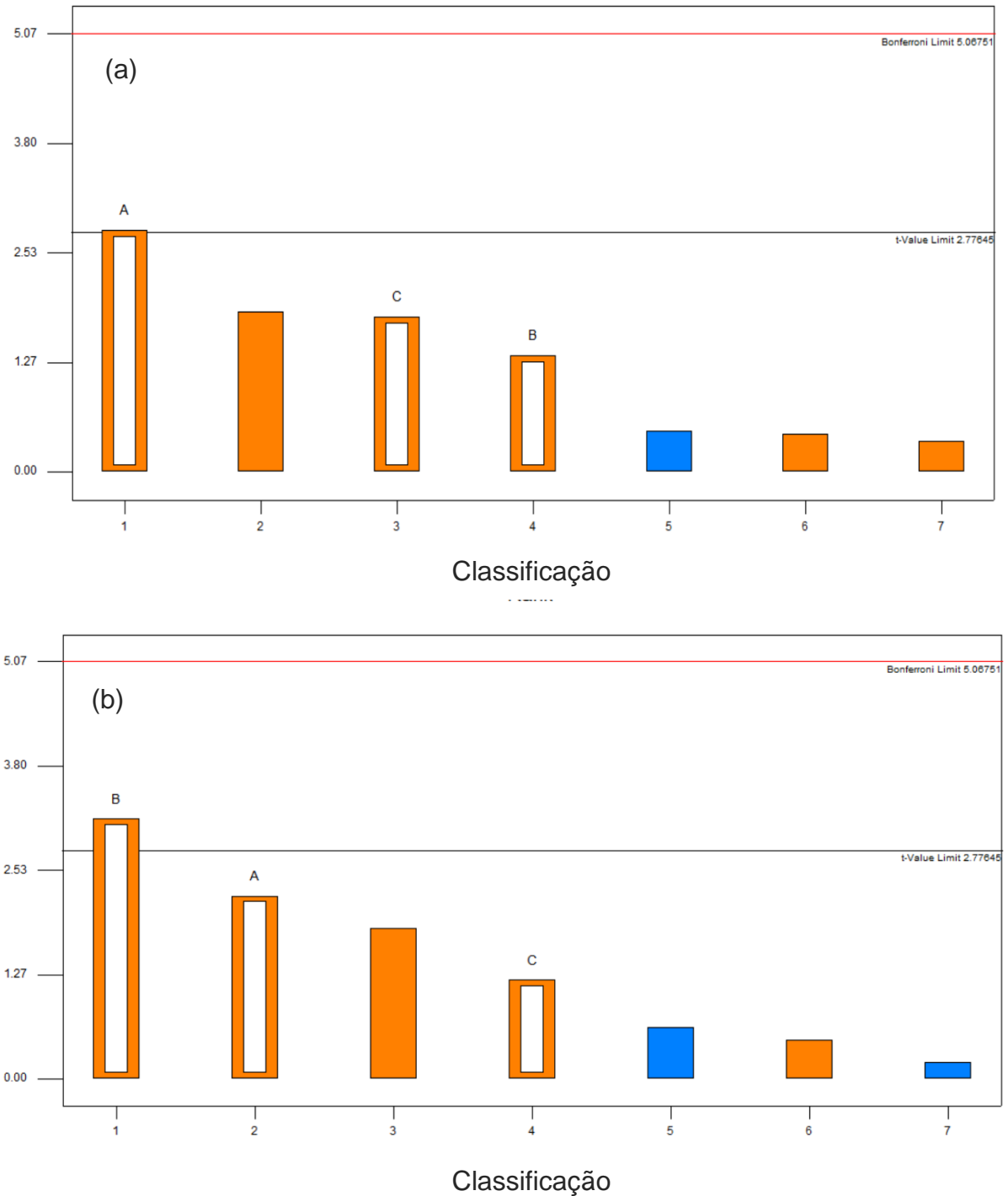


Figura 16. Padronização ($P = 95\%$) dos principais efeitos Gráfico de Pareto (a) planejamento fatorial completo da S_{BET} . (b) planejamento fatorial completo do $V_{0,95}$. Sendo A, tempo de ativação (min); B, Proporção agente ativante; C, potência de ativação. Fonte: Autoria Própria.

Qualquer barra que se estenda acima da linha horizontal corresponde ao efeito que é estatisticamente significativo a um nível de confiança de 95%. Os resultados apresentados na Figura 16(a) indica claramente que o tempo é o fator principal. A Figura 16b) apresenta os efeitos positivos, negativos e principais sendo os efeitos positivos as barras em laranja, os negativos as barras em azul e com barras brancas os efeitos principais. Desta forma, o resultado que se mostra significativo para a variável resposta de $V_{0,95}$ é a proporção de agente ativante. Analisando apenas os efeitos principais, obtém-se maior S_{BET} e $V_{0,95}$ com 15 min de ativação, impregnação de 1:3 e a potência de 800W.

3.1.8.2 Probabilidade normal

O princípio fundamental da análise estatística é baseado em uma distribuição normal. Os gráficos apresentam uma análise qualitativa do comportamento normal do processo estudado. Quando não há desvios acentuados da normalidade, os pontos devem ser distribuídos satisfatoriamente ao longo da linha de distribuição ou dentro do intervalo de confiança (56). O gráfico de probabilidade para cada resposta é apresentado na Figura 17(a) e 17(b).

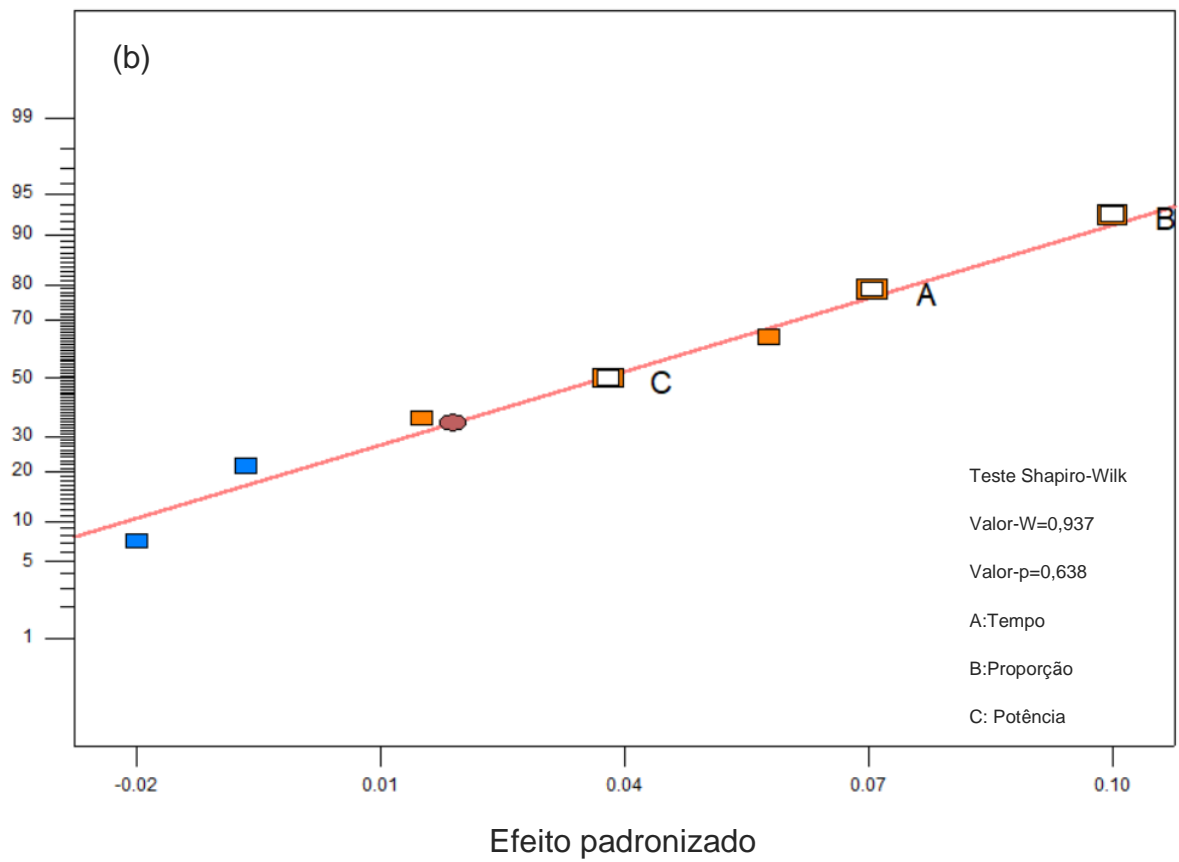
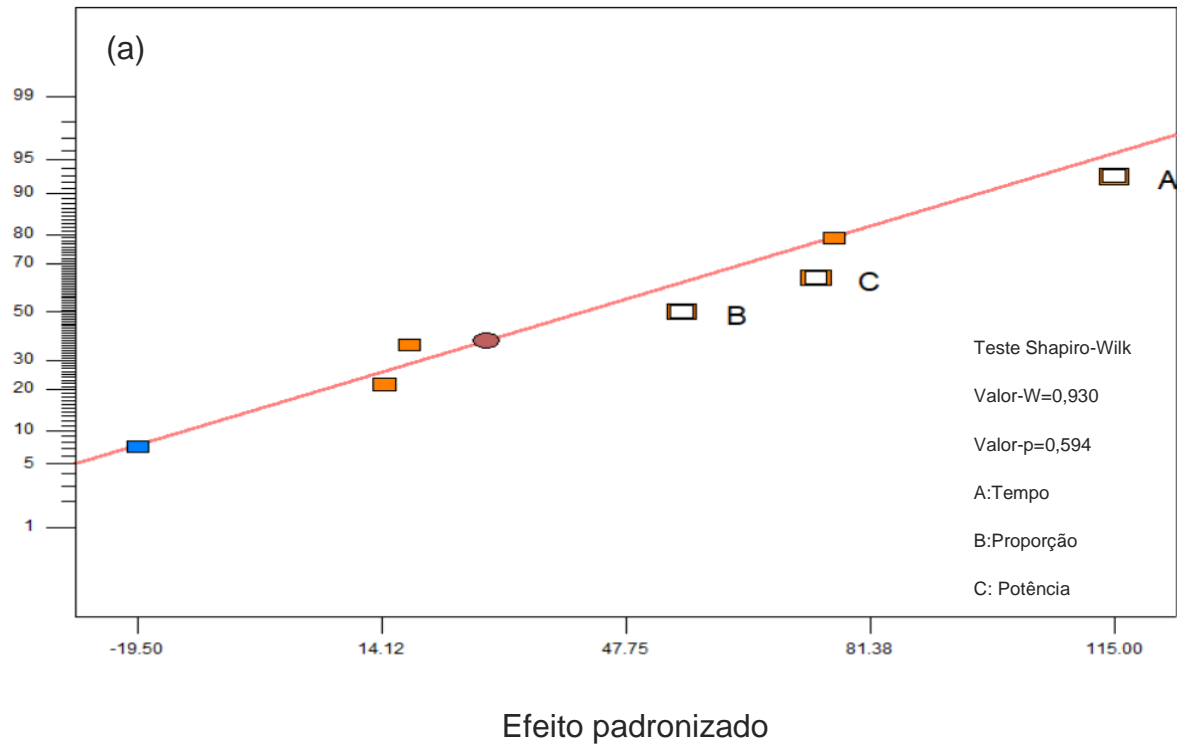


Figura 17. Probabilidade normal para a variável resposta de: (a) S_{BET} e (b) $V_{0,95}$. Fonte: Autoria Própria.

Pelos resultados obtidos verifica-se um comportamento normal dos dados obtidos. Para garantir que os resultados estejam dentro do intervalo de confiança existe uma variedade de provas estatísticas que averiguam a conformidade dos dados à distribuição normal a partir de diversas suposições e algoritmos. Todos os testes assumem a hipótese de normalidade dos dados (H_0), respondendo um valor $p > 0,05$ que resultem em aderência aos parâmetros de normalidade. Várias simulações demonstram o melhor desempenho para o teste Shapiro-Wilk (95). De acordo com a regra de decisão do teste, W calculado = 0,930 e 0,937, para S_{BET} e $V_{0,95}$, respectivamente, devem ser maiores que o valor da tabela do DESIGN EXPERT 7 [$W(0,05; 8) = 0,818$]. Com o valor p calculado = 0,594 e 0,638 para S_{BET} e $V_{0,95}$ respectivamente devem ser maiores que $p = 0,05$ que é o limite normalizado no DESIGN EXPERT 7. Deste modo, pode-se confirmar com um nível de significância de 5% que a amostra procede de uma população normal, pois em ambos os testes extrapolaram os valores de referência (95).

3.1.8.3 Efeitos principais

Os gráficos de efeito principal são usados para avaliar as diferenças entre os níveis, alterando um fator enquanto mantém os outros constantes. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 18.

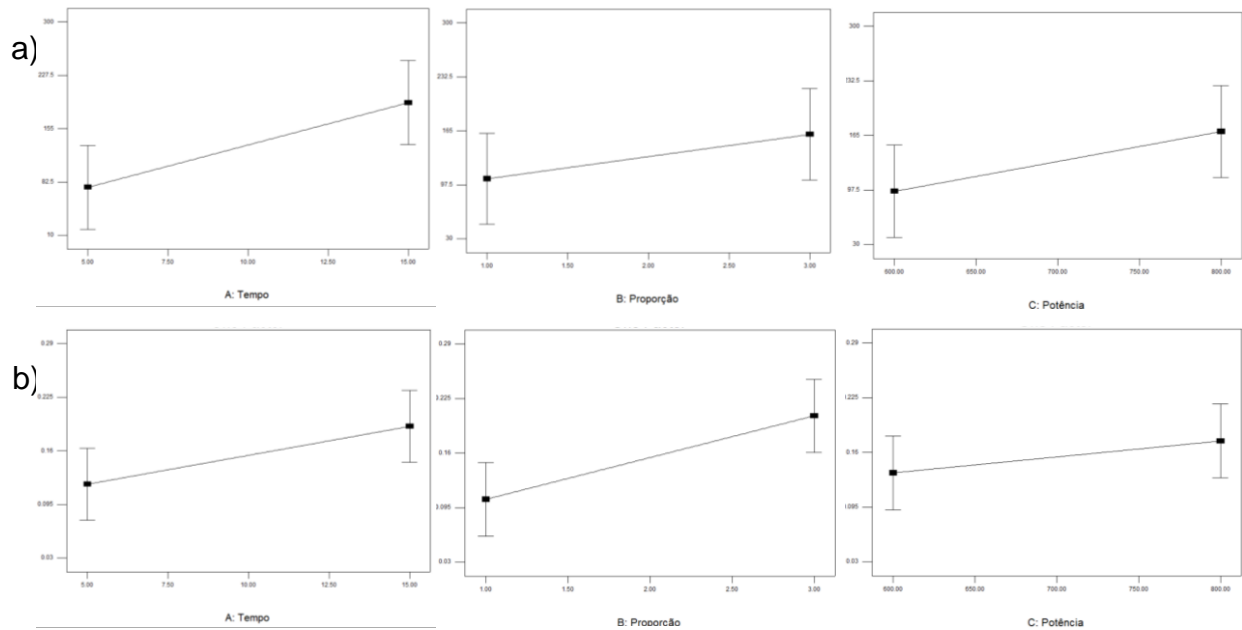


Figura 18. (a) Efeitos principais para a resposta S_{BET} e (b) Efeitos principais para a resposta $V_{0,95}$. Fonte: Autoria Própria.

Ao avaliar os níveis médios para os fatores, quanto mais inclinada for a reta, maior será o efeito principal associado (56). Desta forma, foi comprovado que neste trabalho o tempo de ativação é o fator com maior efeito para a S_{BET} (Figura 18 (a)) e a proporção de agente ativante foi o fator mais efetivo para o $V_{0,95}$ (Figura 18 (b)).

3.1.9 Experimentos exploratórios para obtenção de CA com maior S_{BET}

Após verificar que o tempo de ativação possui maior influência na S_{BET} e o agente ativante no $V_{0,95}$, novos experimentos foram realizados, com o intuito de otimizar as condições para obtenção de CAs. As condições utilizadas nestes experimentos e os resultados encontrados para S_{BET} são descritas na Tabela 10.

Tabela 10. Condições efetuadas para os CAs do experimento exploratório.

Amostra	Proporção		Tempo (min)	Potência (W)	S_{BET} (m ² /g)	$V_{0,95}$ (cm ³ /g)
	H ₃ PO ₄ (g/g)					
C30III800	1:3		30	800	306	0,360
C30III1000	1:3		30	1000	349	0,312
C17III1000	1:3		17	1000	447	0,323
C21III1000	1:3		21	1000	250	0,333
C30II800	1:2		30	800	256	0,205
C15III800	1:3		15	800	305	0,282

Fonte: Autoria Própria.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 2-5 o fator tempo não apresenta um comportamento linear para as variáveis respostas enumeradas. Com os experimentos exploratórios foram obtidos os resultados de S_{BET} e $V_{0,95}$, conforme Figura 19.

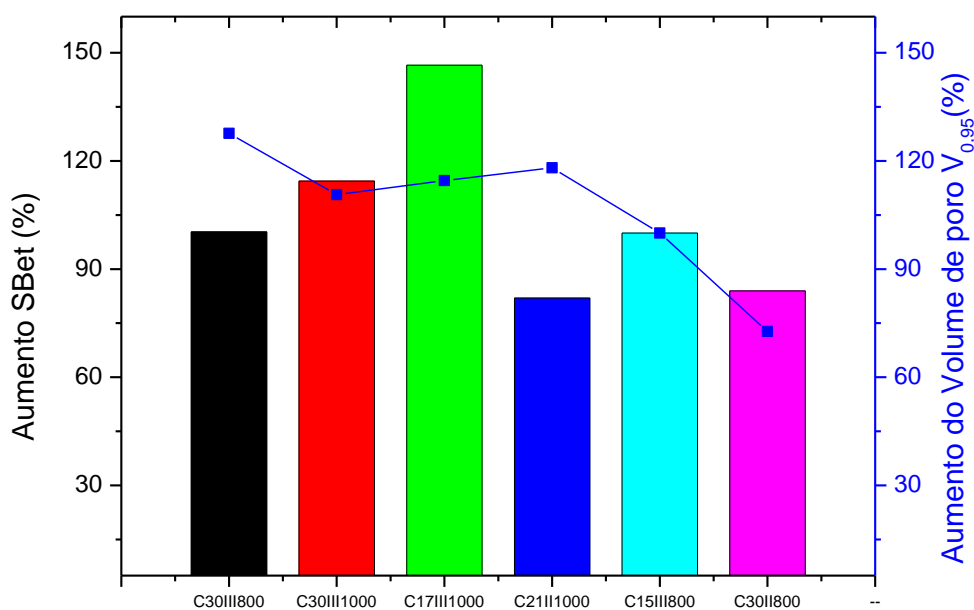


Figura 19. Gráfico de S_{BET} e $V_{0,95}$ em % com relação ao material C15III800. Fonte: Autoria Própria.

Com o intuito de comprovar a influência do tempo na ativação dos CAs foi realizado um teste com potência de 800 W e maior quantidade de agente ativante utilizando o dobro do tempo de ativação, 30 min. Observou-se que o aumento do tempo não apresentou resposta linear para a S_{BET} , porém ocorreu um aumento de 22% (C15III800 X C30III800) no $V_{0,95}$. Também foi observado que no tempo de 17 min e na potência de 1000 W ocorreu um incremento de 50% na S_{BET} . Assim um novo planejamento foi realizado avaliando o tempo em 3 níveis e diferentes valores de potência.

3.1.10 Planejamento Fatorial Geral com três níveis para o tempo

Neste planejamento foram avaliados 3 níveis para o tempo de ativação em virtude de ter sido o fator mais significativo para obtenção de um CA com elevada S_{BET} e uma mudança no valor de potência (Tabelas 11 e 12).

Tabela 11. Condições do planejamento fatorial geral.

Fatores	Níveis		
	Baixo (-)	Intermediário	Alto (+)
A- Tempo de ativação (min)	5	12	15
B - Proporção ($m_{polimero}/m_{H_3PO_4}$)	1/1	-	1/3
C- Potência micro-ondas (W)	800	-	1000

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 12. S_{BET} e $V_{0,95}$ para os CAs obtidos.

Amostra	Tempo (min)	Proporção	Potência (W)	S_{BET} (m ² /g)	$V_{0,95}$ (cm ³ /g)
		H ₃ PO ₄ (g\g)			
C5I800	5	1:1	800	35	0,136
C12I800	12	1:1	800	120	0,151
C5III800	5	1:3	800	170	0,223
C12III800	12	1:3	800	420	0,468
C5I1000	5	1:1	1000	191	0,225
C12I1000	12	1:1	1000	350	0,312
C5III1000	5	1:3	1000	50	0,149
C12III1000	12	1:3	1000	520	0,553
C15I800	15	1:1	800	170	0,178
C15I1000	15	1:1	1000	170	0,226
C15III800	15	1:3	800	300	0,282
C15III1000	15	1:3	1000	370	0,372

Fonte: Autoria Própria

3.1.10.1 Significância dos fatores do planejamento fatorial geral

Os fatores foram analisados quanto à significância por meio da análise de variância ANOVA (Tabelas 13 e 14) para a resposta de S_{BET} . O valor do modelo F de 5,08 significa que o modelo é significativo. Valores "Prob> F" inferiores a 0,0500 indicam que os termos do modelo são significativos. Nesse caso, o fator tempo (A), mostrou ser um termo importante no modelo.

Tabela 13. Análise de variância para a variável resposta S_{BET} .

Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade (GL)	Quadrados Médios	F	P	
Modelo	1,860E+005	4	46510,54	5,08	0,0307	Significativo
Tempo (A)	1,198E+005	2	59895,08	6,54	0,0250	
Proporção (B)	50700,00	1	50700,00	5,53	0,0509	
Potência (C)	15552,00	1	15552,00	1,70	0,2339	
Resíduo	64138,50	7	9162,64			
Desvio Pad.	95,72	R ²	0,7436			

Fonte: Autoria Própria.

$$S_{BET} = 235,67 - 131,17 * A [1] + 111,08 * A [2] + 65,00 * B + 36,00 * C$$

Em que:

A: nível do fator A (tempo de ativação no micro-ondas)

B: nível do fator B (proporção de agente ativante)

C: nível do fator C (potência de ativação do micro-ondas)

Tabela 14. Análise de variância para a variável resposta $V_{0,95}$.

Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade (GL)	Quadrados Médios	F	P	
Modelo	0,14	4	0,0305	4,7	0,0370	Significativo
Tempo(A)	0,074	2	0,037	4,89	0,0470	
Proporção(B)	0,054	1	0,054	7,11	0,0322	
Potência(C)	0,014	1	0,014	1,70	0,2104	
Resíduo	0,053	7	7,559E-003			
Desvio Pad.	0,087	R ²	0,7285			

Fonte: Autoria própria

$$V_{0,95} = 0,270 - 0,092 * A [1] + 0,099 * A [2] + 0,067 * B + 0,035 * C$$

Em que:

A: nível do fator A (tempo de ativação no micro-ondas)

B: nível do fator B (proporção de agente ativante)

C: nível do fator C (potência de ativação do micro-ondas)

A análise de significância foi realizada, sendo o mesmo projetado para determinar se o modelo selecionado é adequado para descrever os dados observados ou se um modelo mais complexo deve ser utilizado. Como o valor P é menor ou igual a 0,05, o modelo utilizado é considerado adequado para descrever os dados observados com um nível de confiança de 95% tanto para a S_{BET} quanto para o $V_{0,95}$. Valores maiores que 0,1000 indicam que os termos do modelo não são significativos. De acordo com as Tabelas 2-8 e 2-9 é confirmado o efeito positivo dos fatores tempo e proporção de agente ativante para as variáveis respostas S_{BET} e $V_{0,95}$ respectivamente.

3.1.10.2 Gráficos de superfície 3D para o planejamento geral para a S_{BET} e $V_{0,95}$

Com a finalidade de mostrar o efeito simultâneo do tempo de ativação e da proporção de agente ativante, um gráfico de superfície 3D foi gerado mantendo a potência de ativação constante. Os resultados mostrados na Figura 20 (a) 20 (b) para S_{BET} e Figura 20 (c) e (d) para $V_{0,95}$.

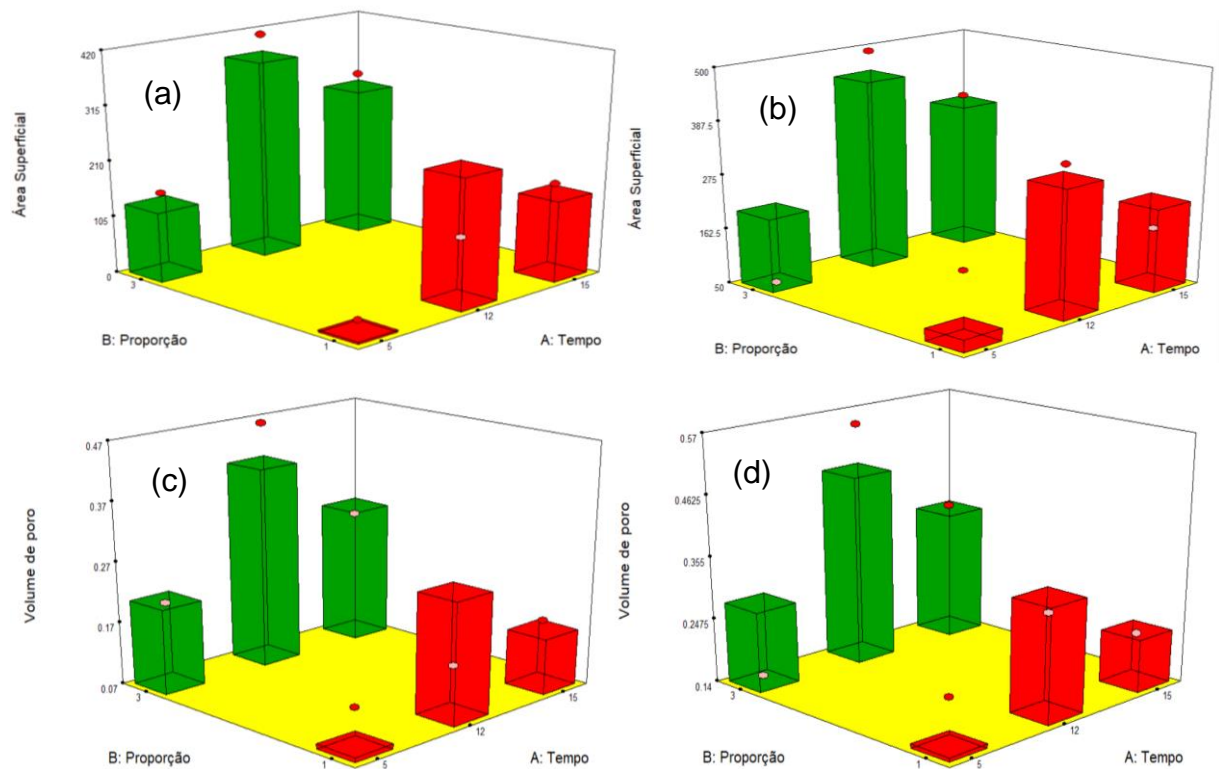


Figura 20. (a) Superfície 3D para a variável S_{BET} para a potência fixa em 800 W. (b) Superfície 3D para a variável S_{BET} para potência fixa em 1000 W. (c) Superfície 3D para a variável $V_{0,95}$ para potência fixa em 800 W. (d) Superfície 3D para a variável $V_{0,95}$ para potência fixa em 1000 W. Fonte: Autoria Própria.

De acordo com a Figura 20 (a) e b), pode-se notar que em potência constante, ambas as áreas superficiais são maximizadas no tempo de ativação de 12 min e na proporção de agente ativante de 1:3 ($m_{\text{glicerina}}:m_{\text{H}_3\text{PO}_4}$). Ao avaliar as Figuras 20 (c) e (d) também é observado que em potência constante o $V_{0,95}$ máximo atingido ocorreu no tempo de ativação de 12 min, na proporção de agente ativante de 1:3 ($m_{\text{glicerina}}:m_{\text{H}_3\text{PO}_4}$) e na potência de 1000 W, o que mostra que apesar do tempo ter grande influência nas características porosas este apresenta um limite. Isso pode ser

explicado pelo fato de que em maior tempo de ativação há o fornecimento de energia suficiente para que ocorra a abertura de poros, formando a maior S_{BET} . Porém, com prolongado tempo o fornecimento de energia é elevado, podendo ocorrer o colapso dos poros formados e concomitantemente diminuição da S_{BET} . Efeitos similares foram relatados por Duan e colaboradores que observaram que com o aumento do tempo de ativação, há um aumento da taxa de reação, porém em grande extensão ocorreu a redução dos poros (82). Liu e colaboradores verificaram que o tempo de ativação em micro-ondas foi favorável, porém, em 350 W de potência e 30 min de ativação houve redução na formação de poros o que também pode ser devido à longa exposição, colapsando os poros formados (22).

Neste trabalho a potência de 1000 W possui influência positiva no tempo de 12 min com obtenção uma S_{BET} de 520 m²/g e $V_{0,95}$. Para os CAs com maior tempo verifica-se um decréscimo na S_{BET} sugerindo o colapso dos poros ou abertura de microporos para formação de poros maiores consequentemente diminuindo a S_{BET} .

3.1.11 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de poros

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os CAs preparados com o melhor tempo de ativação em diferentes potências e proporção de agente ativante são apresentadas na Figura 21(a) e a distribuição de poros é apresentada na Figura 21(b).

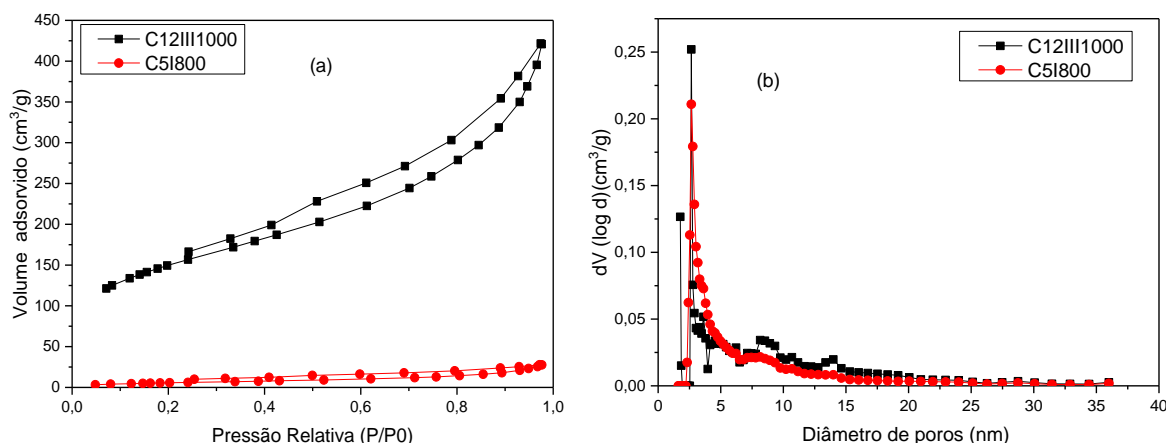


Figura 21. (a) Isotermas de adsorção de N₂ comparando o melhor CA com o pior CA. (b) Distribuição de poros comparando o melhor CA com o pior CA. Fonte: Autoria Própria.

As isotermas obtidas podem ser classificadas como tipo I e tipo IV, características para materiais microporosos e mesoporosos, respectivamente (94). Também é possível classificar o tipo de histerese como H₄, característica para mesoporos heterogêneos (80). A distribuição de tamanho dos poros (Figura 2-18b) corroboram com o tipo de isoterma descrita acima, indicando que os CAs contêm microporos com pico centrado em 2 nm e grande quantidade de mesoporos. A proporção do agente ativante e potência aumentou consideravelmente a quantidade de mesoporos como é possível verificar pelo pico centrado em 3 nm e um pico alargado de 8 a 10 nm. Na literatura é mostrada a influência positiva do aumento da concentração de H₃PO₄ no desenvolvimento da estrutura porosa (82). Também, Liu e colaboradores relataram que a S_{BET} e V_{0,95} de CA aumentaram com o incremento de H₃PO₄ (22).

Diante do exposto foi possível demonstrar a viabilidade de utilização da glicerina bruta para produzir CA utilizando o H₃PO₄ como ativante e ativação por micro-ondas.

3.1.12 Microscopia eletrônica de varredura

Para melhor entendimento da morfologia do C12III1000, o CA com melhor S_{BET}, foi realizada a análise via microscopia eletrônica de varredura. O resultado obtido foi comparado com o C5I800 (Figura 22).

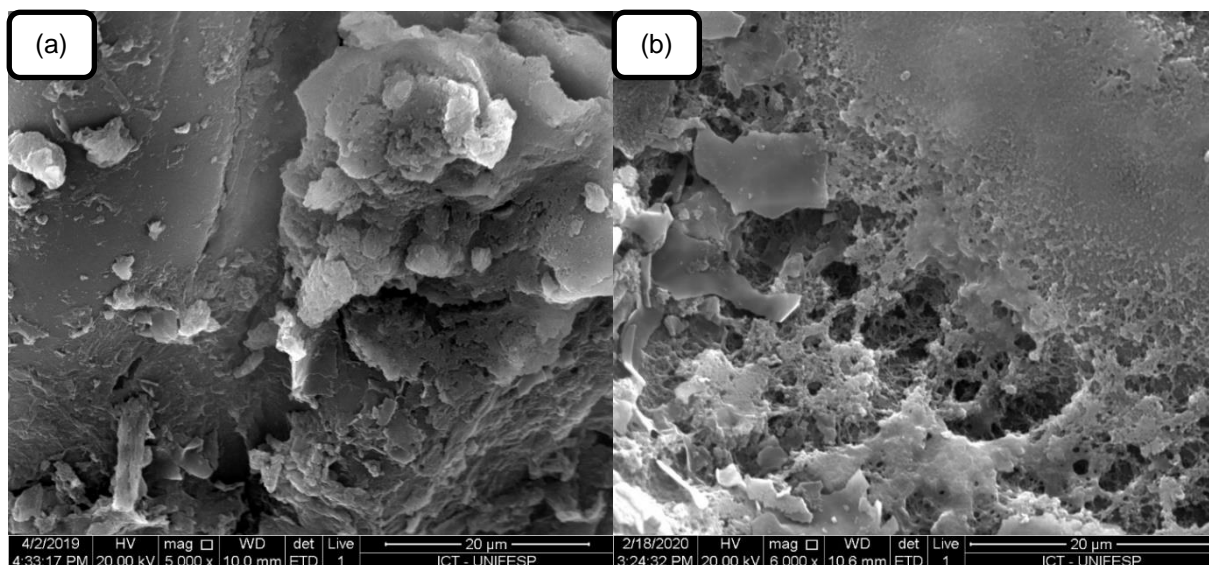


Figura 22. Micrografias dos CAs: (a) C5I800 menor S_{BET} . (b) C12III1000 maior S_{BET} . Fonte: Autoria Própria.

O C5I800 apresenta partículas de formato e superfície irregulares (Figura 22 (a)). Por outro lado, o C12III1000 (Figura 22(b)) apresenta formas irregulares com estrutura esponjosa bastante desenvolvida devido à abertura de poros. Na literatura é relatado um CA exibindo uma morfologia superficial rugosa e porosa, além de algumas fendas irregulares e descontínuas, similar ao obtido neste trabalho (82).

3.1.13 Avaliação da capacidade de Adsorção dos CAs

O CA com maior área S_{BET} foi inicialmente avaliado na adsorção da amoxicilina, em que a concentração de equilíbrio foi avaliada por UV-Visível e HPLC para comparação das técnicas. Os demais materiais foram avaliados empregando a determinação por UV-visível. As isotermas de adsorção de amoxicilina para o C12III800 são apresentadas na Figura 23.

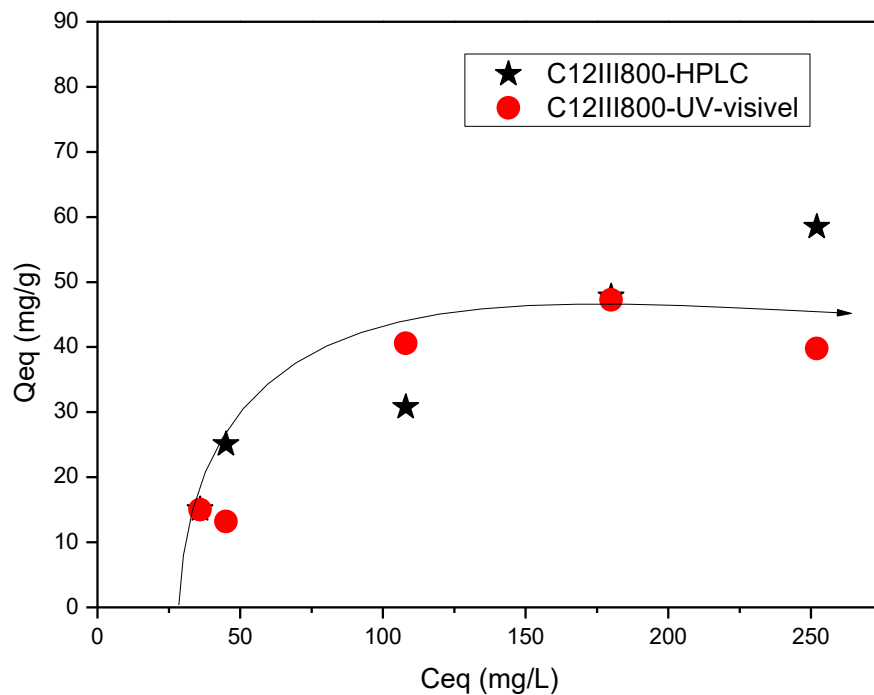


Figura 23. Isotermas de adsorção para os CAs comparação dos métodos de detecção pelo UV-visível e HPLC. Fonte: Autoria Própria.

As isotermas melhor se assemelham modelo de Langmuir, em que a adsorção ocorre em monocamada (96). Este resultado é semelhante a outros relatados na literatura para adsorção de contaminantes orgânicos na superfície de CA (42, 43, 49).

Nas concentrações de equilíbrio avaliadas não foi verificada diferença entre as técnicas. Assim, devido à simplicidade e viabilidade econômica e ambiental, a determinação da concentração de equilíbrio (C_{eq}) para todos os outros testes foi determinada por UV-visível (42, 43, 49).

A capacidade máxima de adsorção foi calculada pela linearização dos resultados aplicando o modelo de adsorção proposto por Langmuir (equação 3).

$$C_{eq}/q_{eq} = 1/K_L q_{max} + C_{eq}/q_{max} \quad (3)$$

Os resultados para a capacidade máxima de adsorção obtida para todos os CAs são apresentados na Figura 24.

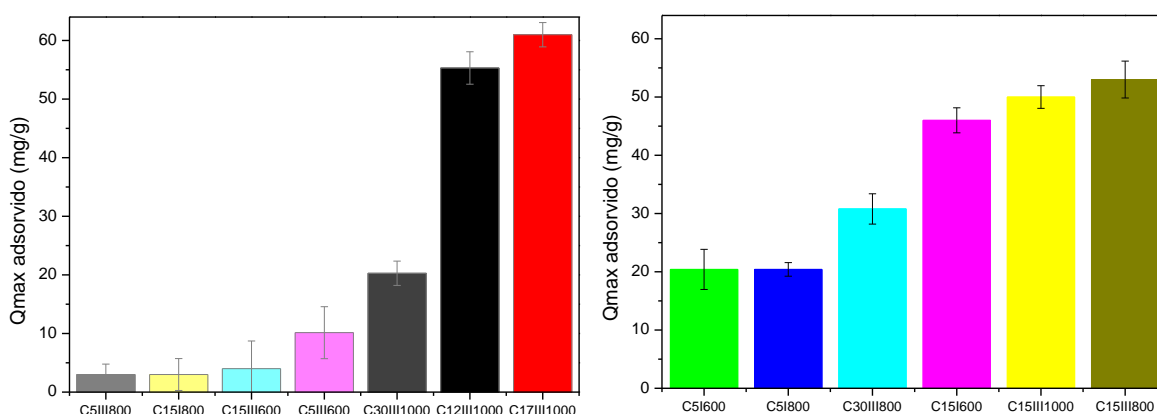


Figura 24. Quantidade máxima adsorvida linearizada pela equação de Langmuir. Fonte: Autoria Própria.

Os CAs com maiores capacidades de adsorção foram o C15III800, C12III1000 e C17III1000 com capacidade máxima de adsorção próximo a 55 mg/g. Na literatura são apresentados resultados próximos ao encontrado neste trabalho. Silva também encontrou como adsorção máxima por CA comercial de casca de coco 50 mg/g (97). Porém, outros autores encontraram resultados superiores aos encontrados neste trabalho. Yazidi e colaboradores relataram um máximo de adsorção para amoxicilina de 100 mg/g (98). O material C12III1000 apresentou S_{BET} de 520 m²/g gera adsorção próxima de 55 mg/g, já o C17III1000 apresentou área de 450 m²/g e adsorção de 60 mg/g o que mostra que essa relação não é tão linear. Ao comparar com o carvão comercial (Darco) testado no trabalho com uma adsorção de 110 mg/g com S_{BET} de 900 m²/g. Isso mostra que área superficial é um fator importante na adsorção, porém a química de superficial também poderá ter relevância no processo de adsorção. Na Tabela 15 é apresentado uma comparação da capacidade máxima de adsorção do CA obtido neste trabalho com outros relatados na literatura.

Tabela 15. Comparação da capacidade máxima de adsorção de diferentes CAs.

CA/ Precursor		Referências
	AMOX (mg/g)	
Comercial	4,4	Franco e colaboradores (65)
Caroço de azeitona	6,7	Limousy e colaboradores (99)
Comercial Dinâmica	12	Thurrowm (100)
Casca de palmeira	47	Balarak e colaboradores (101)
Casca de coco	50	Silva e colaboradores (97)
Glicerina	55	Este Trabalho
Concha durian	100	Yazidi e colaboradores (71)

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com outros relatados na literatura verifica-se que o CA de glicerina é um adsorvente promissor.

Nos próximos tópicos discutiremos os resultados obtidos na parte 2 do trabalho.

3.1.14 Ativação de resíduo de glicerina em presença de sais de ferro.

Para verificar a eficiência do processo de ativação da glicerina bruta em presença de sal de ferro foi determinado o rendimento dos CAs obtidos (Tabela 16).

Tabela 16. Condições experimentais e rendimento dos materiais a partir de glicerina.

Amostra	Proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Tempo (min)	Potência (W)	Rendimento (%)
FS10I600	1:1	10	600	53
FS5I800	1:1	5	800	14
FS10M800	1:0,5	10	800	51
FS10I800	1:1	10	800	20
FS15I800	1:1	15	800	27
FS20I800	1:1	20	800	32
FS10I1000	1:1	10	1000	50
FS10II800	1:2	10	800	27
FC15I800	1:1 FeCl_3	15	800	30
FC0,110I1000	1:1 FeCl_3	10	1000	34

Fonte: Autoria Própria.

Ao comparar os materiais preparados houve variação no rendimento de 14% a 53%. Na literatura são relatados resultados similares ao obtido neste trabalho. Theydan e colaboradores produziram CA com FeCl_3 em diferentes proporções com rendimento de 47% (102). Bedia e colaboradores obtiveram um rendimento de 19,8 a 58% para CA com sal de ferro (103).

Para determinação da área superficial dos CAs obtidos foram obtidas as isotermas de adsorção/dessorção conforme resultados apresentados na Figura 25.

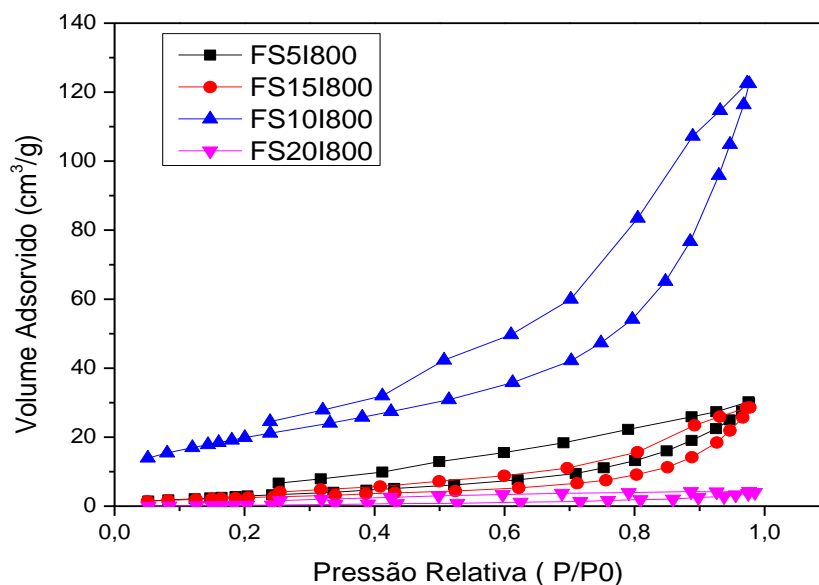


Figura 25. Isotermas de adsorção de N₂ dos materiais de glicerina:FeSO₄.7H₂O. Fonte: Autoria Própria.

Para os CAs de glicerina preparados em presença de sais de ferro podem ser observadas as isotermas do tipo II e do tipo III conforme classificação IUPAC (104), características de materiais não porosos ou macroporosos. Resultados divergentes são apresentados na literatura é por Theydan, com isotermas do tipo I e tipo IV, para materiais ativados com FeCl₃ que definem materiais microporosos e mesoporoso (102). Cui e Atkinson ativaram glicérol obtendo uma isoterma de adsorção N₂ do tipo I sem looping de histerese, indicando uma estrutura predominantemente microporosa (46).

A partir das isotermas de adsorção foram calculados a S_{BET} e o $V_{0,95}$ (Tabela 17).

Tabela 17. S_{BET} e $V_{0,95}$ para todos os materiais de glicerina/ sal de ferro obtidos.

Amostra	S_{BET} (m²/g)	$V_{0,95}$ (cm³/g)
FS10I600	34	0,009
FS5I800	14	0,043
FS10M800	31	0,007
FS10I800	74	0,180
FS15I800	10	0,040
FS20I800	0	0,006
FS10I1000	8	0,020
FC15I800	18	0,036
FC10I101000	13	0,038

Fonte: Autoria Própria.

A S_{BET} para os materiais utilizando sais de ferro foram baixas variando de 0 a 74 m²/g. Isso indica que não ocorreu a ativação da glicerina em presença de sais de ferro, corroborando com o tipo de isoterma encontrada para o material.

3.1.15 Ativação de resíduos de poliestireno.

A ativação dos resíduos de poliestireno impregnados com H₃PO₄ e FeCl₃ e ativados em presença de micro-ondas não formou CA. Os materiais apresentaram aparência de vidro, como pode ser observado na Figura 26 (a). Os materiais provenientes da ativação com H₃PO₄ obtiveram aspecto visual consistente e lubrificado semelhante ao aspecto de piche (Figura 26 (b) e (c)).



Figura 26. Poliestireno impregnado e aquecido em micro-ondas. (a) Aspecto de vidro. (b e c) Aspecto de piche. Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 18 são apresentadas as diversas condições realizadas para ativação dos resíduos de poliestireno, sendo que nenhum material se transformou em CA.

Tabela 18. S_{BET} e $V_{0,95}$ de todos os materiais de poliestireno obtidos.

Amostra	Proporção		Tempo (min)	Potência (W)	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_{0,95}(cm^3/g)$	CA
	Agente ativante						
IA12I600	1:1		12	600	13	0,013	-
IA5I800	1:1		5	800	9	0,012	-
IA15I800	1:1		15	800	0	0,000	-
IA15I600	1:1		15	600	0	0,009	-
IA15I1000	1:1		15	1000	10	0,010	-
IF10I600	1:1		10	600	16	0,081	-
IF10I800	1:1		10	800	70	0,069	-
IF5II800	1:1		5	800	23	0,051	-
IF15I800	1:1		15	800	-	-	-

Fonte: Autoria Própria.

A partir dos resultados não satisfatório obtidos pela utilização de forno micro-ondas um ensaio para ativação do poliestireno expandido em forno convencional foi realizado como intuito de verificar a possibilidade da produção de CA. As condições

de ativação foram: impregnação com sal de ferro (FeCl_3) na proporção 1:1, ativação em forno convencional a 450°C , tempo de ativação de 1h em atmosfera inerte com 50 mL/min de N_2 . O material foi lavado como descrito anteriormente e o CA foi nomeado como CAFconv.

A isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição de poros obtidos são mostrados na Figura 27.

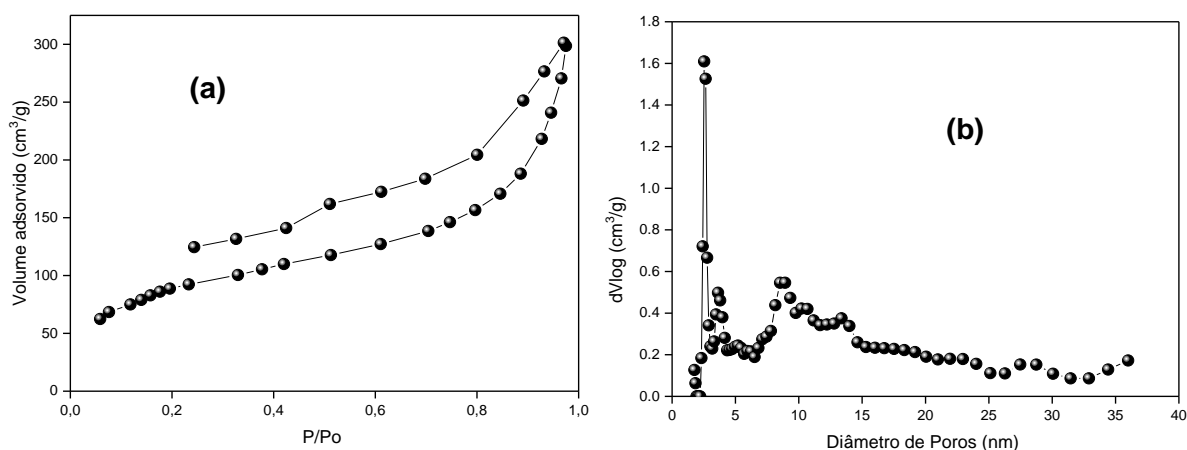


Figura 27. (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para o CA de poliestireno: FeCl_3 em forno convencional. (b) Distribuição do tamanho de poros do CA a partir de poliestireno: FeCl_3 em forno convencional.

A isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio pode ser classificada como tipo I e tipo IV, característica de material micro e mesoporoso, nos quais a adsorção ocorre de monocamada a multicamada, segundo classificação da IUPAC (105). Neste trabalho o material produzido no forno obteve uma área S_{BET} $335 \text{ m}^2/\text{g}$ e $V_{0,95}$ de $0,372 \text{ cm}^3/\text{g}$. Pela distribuição de poros verifica-se que a maioria dos poros varia de (2 a 25) nm. Gonsalvesh e colaboradores, produziram CAs a partir de poliestireno usando H_2SO_4 como agente ativante, com S_{BET} de $267 \text{ m}^2/\text{g}$ e $V_{0,95}$ de $0,166 \text{ cm}^3/\text{g}$ (8). Xu e colaboradores descreveram um CA utilizando FeCl_3 como impregnante a partir de resíduos de tecido de poliéster, com S_{BET} de $344 \text{ m}^2/\text{g}$ e $V_{0,95}$ de $0,430 \text{ cm}^3/\text{g}$ (106). Bedia e colaboradores obtiveram CAs preparados com diferentes proporções de FeCl_3 com S_{BET} de $1680 \text{ m}^2/\text{g}$ e $V_{0,95}$ próximo a $1,000 \text{ cm}^3/\text{g}$ (103). O que demonstra que ao produzir o CA a partir de poliestireno em forno convencional obteve se S_{BET} e $V_{0,95}$ comparáveis com dados relatados na literatura.

Para analisar o teor de cinzas do CAFconv foi realizada a análise termogravimétrica em atmosfera oxidante utilizando ar sintético. O resultado obtido é apresentado na Figura 28.

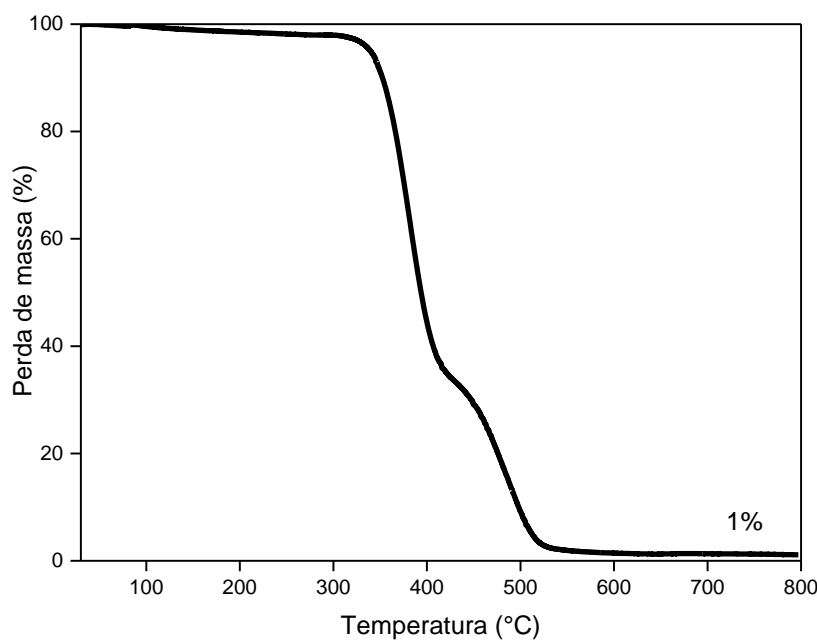


Figura 28. Análise termogravimétrica do material IF10I600. Fonte: Autoria Própria.

É possível perceber que o carvão possui uma pequena perda de massa em aproximadamente 100 °C que pode ser atribuída à perda de vapores de água adsorvidos. Na sequência a perda de massa se dá por volta de 400°C que corresponde a decomposição de material carbonáceo até a queima total, com aproximadamente 1% de cinzas. Na literatura é relatada na pirolise do poliestireno na análise termogravimétrica, a qual o teor de cinzas foi negligenciável (107). Na faixa de temperatura de 350-550°C, houve perda de peso o que pode ser atribuído à decomposição de material carbonáceo (108).

Portanto com o método de ativação em forno convencional e impregnação com sal de ferro mostrou que é possível obter o CA a partir do poliestireno com S_{BET} de 335 m²/g com apenas 1h de ativação, evidenciando a viabilidade do processo. Devido a pandemia do covid-19 não foi possível avançar buscando as condições ideais de obtenção do CA a partir do poliestireno no micro-ondas.

4. CONCLUSÃO

Foi possível demonstrar a viabilidade da transformação do resíduo do biodiesel, a glicerina bruta, em material com valor agregado usando o micro-ondas como fonte de aquecimento. Este processo tem grandes possibilidades de aplicação e sem dificuldade de expansão neste contexto, opções como produzir um CA a partir deste resíduo, poderá desempenhar um papel notável e um sucesso desejado da indústria da bioenergia e conseqüentemente para o meio ambiente.

Com a análise dos parâmetros críticos no processo de ativação avaliado pelo planejamento fatorial foi possível apresentar os fatores determinantes para obtenção de elevada S_{BET} e porosidade desenvolvida. Deste modo obteve-se um tempo ótimo de ativação de 12 min, proporção de agente ativante de 1:3 e potência do micro-ondas de 1000 W ao produzir um CA com S_{BET} de 521 m²/g e $V_{0,95}$ de 0,553 cm³/g.

A capacidade máxima de adsorção do CA para a amoxicilina foi de aproximadamente 55 mg/g, demonstrando que é possível utilizar os CAs preparados para adsorção deste poluente.

Os materiais obtidos a partir de glicerina/ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ apresentaram baixa S_{BET} necessitando novos experimentos para obtenção de CA ou testes para outras aplicações dos materiais preparados. Uma possível aplicação seria como catalisador, a partir da produção de compósitos a base de ferro.

Os materiais carbonáceos a partir de poliestireno com tratamento térmico em forno micro-ondas não desenvolveram S_{BET} nas várias condições avaliadas. Assim, novos experimentos com diferentes condições, avaliando outros agentes ativantes, tempos de ativação e temperaturas diferentes para verificação da eficiência do micro-ondas no processo de ativação deste resíduo faz-se necessário. Devido a pandemia do covid-19 não foi possível avançar nestes estudos.

Foi possível verificar a viabilidade de preparação de CA a partir de resíduo de poliestireno em forno convencional obtendo um CA com S_{BET} 335 m²/g em apenas 1 h de ativação. Porém mais experimentos avaliando a proporção de agente ativante, o tempo e temperatura de ativação são necessários para otimização do processo de ativação.

Foi possível concluir que a transformação do resíduo de poliestireno em CA é um processo viável utilizando ativação em forno convencional e CA a partir de glicerina utilizando micro-ondas.

5. REFERÊNCIAS

1. ANP ANdP. Produção de biodiesel (B100) 2017 [Available from: <http://www.anp.gov.br/?id=470>. [Accessed: 15-Set-2018].
2. ANP ANdP. Produção de biodiesel (B100) 2019 [Accessed: 19-Jan-2020].
3. Aprobio. Biodiesel: oportunidades e desafios no longo prazo 2016 [Available from: [http://www.abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/07102016-131231-07_10_2016_n-_cenario_para_o_biodiesel_em_2030\(2\).pdf](http://www.abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/07102016-131231-07_10_2016_n-_cenario_para_o_biodiesel_em_2030(2).pdf). [Accessed: 15-Set-2018].
4. Fabio Trigueirinho JCM, Donizete Tokarski. Biodiesel: oportunidades e desafios no longo prazo. In: Bioquerosene UBdBe, editor. [http://www.abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/07102016-131231-07_10_2016_n-_cenario_para_o_biodiesel_em_2030\(2\).pdf](http://www.abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/07102016-131231-07_10_2016_n-_cenario_para_o_biodiesel_em_2030(2).pdf)2016. [Accessed: 15-Set-2018].
5. Monteiro MR, Kugelmeier CL, Pinheiro RS, Batalha MO, da Silva César A. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;88:109-22.
6. Quispe CAG, Coronado CJR, Carvalho Jr JA. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013;27:475-93.
7. Geyer R, Jambeck JR, Law KL. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*. 2017;3(7):e1700782-e.
8. Gonsalvesh L, Marinov SP, Gryglewicz G, R.Carleer, J.Yperman. Preparation, characterization and application of polystyrene based activated carbons for Ni(II) removal from aqueous solution. *Fuel Processing Technology*. 2016;149:75-85.
9. Prathiba R, Shruthi M, Miranda LR. Pyrolysis of polystyrene waste in the presence of activated carbon in conventional and microwave heating using modified thermocouple. *Waste Management*. 2018;76:528-36.
10. Globo. Brasil é o 4º maior produtor de lixo plástico do mundo e recicla apenas 1% 2019 [Available from: <https://g1.globo.com/natureza/noticia/2019/03/04/brasil-e-o-4o-maior-produtor-de-lixo-plastico-do-mundo-e-recicla-apenas-1.ghml>. [Accessed: 02-Set-2019]

11. Moharir RV, Kumar S. Challenges associated with plastic waste disposal and allied microbial routes for its effective degradation: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*. 2019;208:65-76.
12. Conab. Companhia Nacional de Abastecimento [Internet]: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafe>. 2018. [Accessed: 15-Set-2018].
13. ciclo vivo. <https://ciclovivocombr/planeta/desenvolvimento/brasil-perde-r-57-bilhoes-por-nao-reciclar-todo-lixo-plastico-produzido-anualmente/> [Accessed: 15-Set-2018].
14. S. Kaza LY, P. Bhada-Tata, F. Van Woerden. What a waste 2.0: a global snapshot of solid waste management to 2050. The World Bank. 2018.
15. ABIPET. Benefícios da Reciclagem de PET <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=702018> [Accessed: 15-Set-2018].
16. Ragaert K, Delva L, Van Geem K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*. 2017;69:24-58.
17. ABRAPEX. Poliestireno Expandido [Internet]. Expandido ABdP, editor: <http://www.abrapex.com.br/03Aplicacoes.html>. 2018. [Accessed: 15-Set-2019].
18. Marsh H, Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. Elsevier, editor 2006.
19. Medeiros MdA, Cançado TM, Leite CMM, Lago RM. Combined processes of glycerol polymerization/carbonization/activation to produce efficient adsorbents for organic contaminants. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2012;87(12):1654-60.
20. Cui Y, Atkinson JD. Tailored activated carbon from glycerol: role of acid dehydrator on physiochemical characteristics and adsorption performance. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5(32):16812-21.
21. Foo KY, Hameed BH. Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology*. 2011;102(20):9794-9.
22. Liu Q-S, Zheng T, Wang P, Guo L. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Industrial Crops and Products*. 2010;31(2):233-8.

23. Dawei L, Yu W, Jiaojiao Z, Jicheng W, Xiaoyang L, Yuanyu T, et al. Drying before microwave-assisted H₃PO₄ activation to produce highly mesoporous activated carbons. *Materials Letters*. 2018;230:61-3.
24. Kazmierczak-Razna J, Nowicki P, Pietrzak R. Characterization and application of bio-activated carbons prepared by direct activation of hay with the use of microwave radiation. *Powder Technology*. 2017;319:302-12.
25. Alves TC, Cabrera-Codony A, Barceló D, Rodriguez-Mozaz S, Pinheiro A, Gonzalez-Olmos R. Influencing factors on the removal of pharmaceuticals from water with micro-grain activated carbon. *Water Research*. 2018;144:402-12.
26. Marques SCR, Marcuzzo JM, Baldan MR, Mestre AS, Carvalho AP. Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration. *Chemical Engineering Journal*. 2017;321:233-44.
27. Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García MÁ, Prados-Joya G, Ocampo-Pérez R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*. 2013;93(7):1268-87.
28. Bandosz TJ. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*: Elsevier Science; 2006.
29. Yahya MA, Al-Qodah Z, Ngah CWZ. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;46:218-35.
30. González-García P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;82:1393-414.
31. Largitte L, Brudey T, Tant T, Dumesnil PC, Lodewyckx P. Comparison of the adsorption of lead by activated carbons from three lignocellulosic precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016;219:265-75.
32. Bratek W, Świątkowski A, Pakuła M, Biniak S, Bystrzejewski M, Szmigielski R. Characteristics of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013;100:192-8.
33. de Paula FGF, de Castro MCM, Ortega PFR, Blanco C, Lavall RL, Santamaría R. High value activated carbons from waste polystyrene foams. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018;267:181-4.

34. Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. Chapter 6 - Activation Processes (Chemical). Activated Carbon. Oxford: Elsevier Science Ltd; 2006. p. 322-65.
35. Pallarés J, González-Cencerrado A, Arauzo I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*. 2018;115:64-73.
36. Maciá-Agulló JA, Moore BC, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon*. 2004;42(7):1367-70.
37. Fuchs W, Sandhoff A. Theory of coal pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1942;34(5):567-71.
38. Prauchner MJ, Sapag K, Rodríguez-Reinoso F. Tailoring biomass-based activated carbon for CH₄ storage by combining chemical activation with H₃PO₄ or ZnCl₂ and physical activation with CO₂. *Carbon*. 2016;110:138-47.
39. Köse KÖ, Pişkin B, Aydınol MK. Chemical and structural optimization of ZnCl₂ activated carbons via high temperature CO₂ treatment for EDLC applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43(40):18607-16.
40. Liew RK, Azwar E, Yek PNY, Lim XY, Cheng CK, Ng J-H, et al. Microwave pyrolysis with KOH/NaOH mixture activation: A new approach to produce micro-mesoporous activated carbon for textile dye adsorption. *Bioresource Technology*. 2018;266:1-10.
41. Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999;37(9):1379-89.
42. Prabhavathi Devi BLA, Vijai Kumar Reddy T, Vijaya Lakshmi K, Prasad RBN. A green recyclable SO₃H-carbon catalyst derived from glycerol for the production of biodiesel from FFA-containing karanja (*Pongamia glabra*) oil in a single step. *Bioresource Technology*. 2014;153(0):370-3.
43. Gonçalves M, Rodrigues R, Galhardo TS, Carvalho WA. Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. *Fuel*. 2016;181:46-54.
44. Gonçalves M, Mantovani M, Carvalho WA, Rodrigues R, Mandelli D, Silvestre Albero J. Biodiesel wastes: An abundant and promising source for the preparation of

acidic catalysts for utilization in etherification reaction. *Chemical Engineering Journal*. 2014;256(0):468-74.

45. Mantovani M, Mandelli D, Gonçalves M, Carvalho WA. Fructose dehydration promoted by acidic catalysts obtained from biodiesel waste. *Chemical Engineering Journal*. 2018;348:860-9.

46. Cui Y, Atkinson JD. Glycerol-derived magnetic mesoporous Fe/C composites for Cr(VI) removal, prepared via acid-assisted one-pot pyrolysis. *Chemosphere*. 2019;228:694-701.

47. Sun G, Wang J, Li K, Li Y, Xie L. Polystyrene-based carbon spheres as electrode for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*. 2012;59:424-8.

48. Njoku VO, Foo KY, Asif M, Hameed BH. Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. *Chemical Engineering Journal*. 2014;250(0):198-204.

49. Ao W, Fu J, Mao X, Kang Q, Ran C, Liu Y, et al. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;92:958-79.

50. Deng H, Yang L, Tao G, Dai J. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;166(2):1514-21.

51. Dejang N, Somprasit O, Chindaruksa S. A Preparation of Activated Carbon from Macadamia Shell by Microwave Irradiation Activation. *Energy Procedia*. 2015;79:727-32.

52. Caroline Sauciera MAA, Eder C. Limaa,*, Renato Catalunaa,Pascal S. Thuea,c, Lizie D.T. Prolaa, M.J. Puchana-Roseroa, Fernando M. Machadod,Flavio A. Pavane, G.L. Dottotf. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials* 2015;289:(18-27).

53. Annadurai G, Juang RS, Lee DJ. Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate. *Adv Environ Res*. 2002;6(2):191-8.

54. Isoda N, Rodrigues R, Silva A, Gonçalves M, Mandelli D, Figueiredo FCA, et al. Optimization of preparation conditions of activated carbon from agriculture waste utilizing factorial design. *Powder Technology*. 2014;256:175-81.
55. Fung PPM, Cheung WH, McKay G. Systematic Analysis of Carbon Dioxide Activation of Waste Tire by Factorial Design. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2012;20(3):497-504.
56. Montgomery D. Design and analysis of experiments. 2005, Hoboken. NJ: John Wiley.
57. Mui ELK, Cheung WH, Valix M, McKay G. Mesoporous activated carbon from waste tyre rubber for dye removal from effluents. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010;130(1):287-94.
58. Sotelo JL, Ovejero G, Rodríguez A, Álvarez S, Galán J, García J. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2014;240:443-53.
59. Martínez-Hernández V, Leal M, Meffe R, de Miguel A, Alonso-Alonso C, de Bustamante I, et al. Removal of emerging organic contaminants in a poplar vegetation filter. *Journal of Hazardous Materials*. 2018;342:482-91.
60. Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Gómez-Serrano V, Álvarez PM, Alvim-Ferraz MCM, Dias JM. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;187(1–3):1-23.
61. Kümmerer K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*. 2009;90(8):2354-66.
62. Prado CA. Combinação dos processos de precipitação e ozonização no tratamento de efluente de uma indústria farmacêutica. 2018.
63. EPA. Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>. [Accessed: 22-Set-2019].
64. Rocha RP, Pereira MFR, Figueiredo JL. Carbon as a catalyst: Esterification of acetic acid with ethanol. *Catalysis Today*. 2013;218–219(0):51-6.
65. de Franco MAE, de Carvalho CB, Bonetto MM, Soares RdP, Féris LA. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and

fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. *Journal of Cleaner Production*. 2017;161:947-56.

66. Ali I, Asim M, Khan TA. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*. 2012;113(0):170-83.

67. Zhou C, Wu Q, Lei T, Negulescu II. Adsorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/cellulose nanocrystal nanocomposite hydrogels. *Chemical Engineering Journal*. 2014;251(0):17-24.

68. Pera-Titus M, García-Molina V, Baños MA, Giménez J, Esplugas S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004;47(4):219-56.

69. Pagga U, Brown D. The degradation of dyestuffs: Part II. Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*. 1986;15(4):479-91.

70. Carballa M, Omil F, Lema JM, Llompart Ma, García-Jares C, Rodríguez I, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*. 2004;38(12):2918-26.

71. Yazidi A, Atrous M, Edi Soetaredjo F, Sellaoui L, Ismadji S, Erto A, et al. Adsorption of amoxicillin and tetracycline on activated carbon prepared from durian shell in single and binary systems: Experimental study and modeling analysis. *Chemical Engineering Journal*. 2020;379:122320.

72. Mohammed AA, Chen C, Zhu Z. Low-cost, high-performance supercapacitor based on activated carbon electrode materials derived from baobab fruit shells. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019;538:308-19.

73. Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*. 2009;43(9):2419-30.

74. Sellaoui L, Lima EC, Dotto GL, Lamine AB. Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: Equilibrium and positional entropy studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;234:375-81.

75. Fu Z, Jia J, Li J, Liu C. Transforming waste expanded polystyrene foam into hyper-crosslinked polymers for carbon dioxide capture and separation. *Chemical Engineering Journal*. 2017;323:557-64.

76. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938;60(2):309-19.
77. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. 1918;40(9):1361-403.
78. Lim WC, Srinivasakannan C, Balasubramanian N. Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010;88(2):181-6.
79. Chen J, Zhang L, Yang G, Wang Q, Li R, Lucia LA. Preparation and characterization of activated carbon from hydrochar by phosphoric acid activation and its adsorption performance in prehydrolysis liquor. *BioResources*. 2017;12(3):5928-41.
80. Lee J-H, Heo Y-J, Park S-J. Effect of silica removal and steam activation on extra-porous activated carbons from rice husks for methane storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018.
81. Ribeiro RS, Silva AM, Pinho MT, Figueiredo JL, Faria JL, Gomes HT. Development of glycerol-based metal-free carbon materials for environmental catalytic applications. *Catalysis Today*. 2015;240:61-6.
82. Duan X, Srinivasakannan C, Wang X, Wang F, Liu X. Synthesis of activated carbon fibers from cotton by microwave induced H₃PO₄ activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017;70:374-81.
83. Yang Q, Wu P, Liu J, Rehman S, Ahmed Z, Ruan B, et al. Batch interaction of emerging tetracycline contaminant with novel phosphoric acid activated corn straw porous carbon: Adsorption rate and nature of mechanism. *Environmental Research*. 2020;181:108899.
84. Lima SB, do Carmo Rangel M, Francés SR, Silvestre J, Alberob ASE. Efeito do agente ativador e da temperatura de carbonização/ativação nas propriedades de carvões ativados.
85. Zhu X, Liu, Y., Luo, G., Qian, F., Zhang, S., Chen, J., . . . Facile fabrication of magnetic carbon composites from hydrochar via simultaneous activation and magnetization for triclosan adsorption. *Environ Sci Technol*. 2014; 48,:5840–8.
86. Yang N, Liu Y, Zhu J, Wang Z, Li J. Study on the efficacy and mechanism of Fe-TiO₂ visible heterogeneous Fenton catalytic degradation of atrazine. *Chemosphere*. 2020;252:126333.

87. Guilhen SN. Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas: Universidade de São Paulo; 2018.
88. P. Carbon Pdca. Produção de carvão ativado.
89. Mangueira ESV. Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (Cocos nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin. 2014.
90. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015;87(9-10):1051-69.
91. Yakout S, El-Deen GS. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian journal of chemistry*. 2016;9:S1155-S62.
92. Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F, Caturla F, Sellés M. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon*. 1995;33(8):1105-13.
93. Yakout SM, Sharaf El-Deen G. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016;9:S1155-S62.
94. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015;87(9-10).
95. Shapiro SS, Francia R. An approximate analysis of variance test for normality. *Journal of the American Statistical Association*. 1972;67(337):215-6.
96. Mashhadi S, Sohrabi R, Javadian H, Ghasemi M, Tyagi I, Agarwal S, et al. Rapid removal of Hg (II) from aqueous solution by rice straw activated carbon prepared by microwave-assisted H₂SO₄ activation: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;215:144-53.
97. Silva NCd. Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado. 2012.

98. Yazidi A, Atrous M, Soetaredjo FE, Sellaoui L, Ismadji S, Erto A, et al. Adsorption of amoxicillin and tetracycline on activated carbon prepared from durian shell in single and binary systems: Experimental study and modeling analysis. *Chemical Engineering Journal*. 2020;379:122320.
99. Limousy L, Ghouma I, Ouederni A, Jeguirim M. Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017;24(11):9993-10004.
100. Thurow EP. Estudo do processo de adsorção de amoxicilina utilizando carvão ativado como sólido sorvente. 2015.
101. Balarak D, Mostafapour F, Joghataei A. Biosorption of amoxicillin from contaminated water onto palm bark biomass. *Int J Life Sci Pharma Res*. 2017;7(1):9-16.
102. Theydan SK, Ahmed MJ. Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012;97:116-22.
103. Bedia J, Belver C, Ponce S, Rodriguez J, Rodriguez JJ. Adsorption of antipyrine by activated carbons from FeCl₃-activation of Tara gum. *Chemical Engineering Journal*. 2018;333:58-65.
104. K. S. W. Sing (uk cDHEuRAWHflmnRAP. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Chem*. 1985;57:603-19.
105. Sing ksw. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & App! Chem*. 1985;57.
106. Xu Z, Tian D, Sun Z, Zhang D, Zhou Y, Chen W, et al. Highly porous activated carbon synthesized by pyrolysis of polyester fabric wastes with different iron salts: Pore development and adsorption behavior. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019;565:180-7.
107. Min J, Zhang S, Li J, Klingeler R, Wen X, Chen X, et al. From polystyrene waste to porous carbon flake and potential application in supercapacitor. *Waste Manag*. 2019;85:333-40.

108. Augusto TdM, Chagas P, Sangiorgio DL, Mac Leod TCdO, Oliveira LCA, Castro CSd. Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018;6(5):6545-53.

ANEXO 1- PUBLICAÇÕES RELACIONADAS AO PROJETO.

Publicação em revista científica

1) de Castro, C. S., Viau, L. N., Andrade, J. T., **Mendonça, T. A. P.**, & Gonçalves, M. (2018). **"Mesoporous activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) waste: pollutant adsorption in aqueous solution"**. New Journal of Chemistry, 42(17), 14612-14619.

Capítulo de livro

1) DINIZ, R.S.F.; MENDONÇA, T.A.P.; SANTOS. L.R.G.; DOMINGUES, R.A.; GONCALVES, M. **"Utilização de fontes renováveis para geração de energia. In: Maria Elizete Kunkel. (Org.). Fundamentos e Tendências em Inovação Tecnológica: V.1"**. 1ed.Seattle, United States: Kindle Direct Publishing, 2020, v. 1, p. 49-64.

Publicações em congressos

- 1) "VI Congresso Acadêmico da Unifesp - Ciência e Universidade: Transformações para a Sociedade" de 13 a 17 de julho de 2020. **"Produção de CA a partir de resíduos de biodiesel utilizando micro-ondas no processo de ativação"**
- 2) "VI Congresso Acadêmico da Unifesp - Ciência e Universidade: Transformações para a Sociedade" de 13 a 17 de julho de 2020. **"Utilização de micro-ondas para preparação de materiais carbonosos a partir de resíduos de poliestirenos "**
- 3) "VI Congresso Acadêmico da Unifesp - Ciência e Universidade: Transformações para a Sociedade" de 13 a 17 de julho de 2020. **"Práticas sustentáveis no instituto de ciência e tecnologia: transformando resíduos em material com valor agregado"**
- 4) XVIII Brazilian MRS Meeting, in Balneário Camboriú-SC, de 22 a 26 de setembro de 2019. **"Microwave utilization for preparation of carbonaceous materials from crude glycerin"**.

- 5) 42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química de 27 a 30 de maio de 2019. **"Preparação de catalisador de ferro / carbono a partir de resíduo de biodiesel para oxidação de contaminantes orgânicos"**.
- 6) "V Congresso Acadêmico da Unifesp - universidade pública, conhecimento público" de 03 a 06 de junho de 2019. **"Utilização de micro-ondas para preparação de carvão ativado"**.
- 7) "V Congresso Acadêmico da Unifesp - universidade pública, conhecimento público" de 03 a 06 de junho de 2019.: **"Aproveitamento de esponjas poliméricas para preparação de carvão ativado"**.
- 8) I Congresso Brasileiro Interdisciplinar de Ciência e Tecnologia realizado on-line entre 31 de agosto e 04 de setembro de 2020.O trabalho intitulado **"Utilização de glicerina bruta para obtenção de carvão ativado mesoporoso utilizando micro-ondas como fonte de aquecimento"**.
- 9) I Congresso Brasileiro Interdisciplinar de Ciência e Tecnologia realizado on-line entre 31 de agosto e 04 de setembro de 2020.O trabalho intitulado **"Oxidação de contaminantes orgânico utilizando um catalisador a base de ferro/carvão obtido a partir de resíduo do biodiesel"**.
- 10) I Congresso Brasileiro Interdisciplinar de Ciência e Tecnologia realizado on-line entre 31 de agosto e 04 de setembro de 2020.O trabalho intitulado **"Aproveitamento de resíduos de poliestireno para preparação de carvão ativado"**.

ANEXO 2- COMITÊ DE ÉTICA



COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA



São Paulo, 18 de dezembro de 2018
CEP N 3508171218

COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DO PROJETO AO COMITÊ DE ÉTICA DA UNIFESP

CPF: 068.042.846-44

Título do projeto: Utilização de micro-ondas para preparação de materiais carbonosos a partir de diferentes resíduos

Pesquisador: Thais Aline Prado Mendonça

Celular: (12)98146-8172 e-mail: thaisap2004@yahoo.com.br

O Comitê de Ética da Universidade Federal de São Paulo/Hospital São Paulo terá o prazo máximo de 30 dias para emissão do parecer. Todo o processo poderá ser acompanhado no sistema (www.cepunifesp.com.br) através do seu código de acesso.

Atenciosamente,

Prof. Dr. Miguel Roberto Jorge
Coordenador do Comitê de Ética em Pesquisa
Universidade Federal de São Paulo/Hospital São Paulo